

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

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

Doctora en Ingeniería Química  
En el campo de: Desarrollo de materiales

Título de la Tesis:

**Síntesis y caracterización de membranas compuestas de zeolitas para la purificación de hidrógeno**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
(UNL, CONICET, Facultad de Ingeniería Química)

Ing. Yohana Martínez Galeano

Directora de la Tesis: Ing. Laura M. Cornaglia

Codirectora de la Tesis: Dra. Ana M. Tarditi

Miembros del Jurado de la Tesis:

Dra. Cristina Padró

Dra. Clara Saux

Dra. Marisa Pedernera

-2017-



## AGRADECIMIENTOS

Por medio de estas palabras quiero expresar mi gratitud a todos aquellos que colaboraron directa o indirectamente en la realización de esta Tesis.

Primero, quiero agradecer a mis directoras Laura Cornaglia y Ana Tarditi, por sus consejos, dedicación y buena disposición para apoyarme y guiarme durante el desarrollo de mi carrera. Ambas aportaron mucho a mi crecimiento profesional y personal.

A todo el grupo de fisicoquímica porque me recibieron de la mejor manera desde el primer día que llegué a la Argentina, siempre me sentí como en casa. Fue un gusto conocerlos y compartir tantos buenos momentos con ustedes. Especialmente a John Múnera por su apoyo y colaboración en la realización de las experiencias de reacción. También Betina y Luis por su colaboración con el *rice*.

A Fabio Fontanarrosa y Belén Gilliard por toda su colaboración en la caracterización de muestras. A los integrantes del taller de vidrio, el taller mecánico y Ramón Saavedra por la reparación y elaboración de piezas. Sin ellos no habría sido posible la realización de este trabajo de grado. A Anderson por sus asesorías con MATLAB y a todos los amigos que conocí durante este tiempo.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Litoral por financiar los proyectos de investigación.

Más importante aún, quiero agradecer a mi madre y abuela por su amor incondicional, su apoyo permanente y por los consejos que me han brindado durante toda mi vida, por ellas es que estoy aquí hoy. A Milyer por brindarme su amorosa compañía y por haber tenido siempre una palabra de ánimo en las ocasiones que el trabajo se tornaba frustrante, sin duda alguna... ¡mil gracias!



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: <i>Introducción</i></b> .....	1
1.1. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	3
1.1.1. <i>Usos y Purificación del hidrógeno</i> .....	5
1.2. ZEOLITAS: Generalidades y propiedades.....	6
1.2.1. <i>Zeolita NaA</i> .....	7
1.2.2. <i>Síntesis hidrotérmica de zeolitas</i> .....	8
1.3. MEMBRANAS .....	13
1.3.1. <i>Definición y clasificación</i> .....	13
1.3.2. <i>Soportes y módulos de membranas</i> .....	15
1.4. MEMBRANAS DE ZEOLITA .....	16
1.4.1. <i>Separación con membranas de zeolita</i> .....	20
1.4.2. <i>Mecanismos de transporte a través de membranas de zeolita</i> .....	22
1.4.2.1. <i>Flujo zeolítico o intracristalino</i> .....	22
1.4.2.2. <i>Flujo a través de los poros no zeolíticos o intercristalino</i> .....	26
1.4.3. <i>Membranas de zeolita NaA</i> .....	27
1.5. CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN ZEOLITA NaA Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DEL GAS DE AGUA.....	29
1.6. OBJETIVOS .....	33
1.6.1. <i>Objetivos específico</i> .....	34
1.7. BIBLIOGRAFÍA .....	36

<b>CAPÍTULO 2: Metodología experimental</b> .....	45
2.1. RESUMEN .....	47
2.2. SÍNTESIS DE ZEOLITA NaA EN POLVO .....	48
2.2.1. <i>Síntesis a partir de un gel concentrado</i> .....	49
2.2.2. <i>Síntesis a partir de una solución clara</i> .....	49
2.3. SÍNTESIS DE MEMBRANAS DE ZEOLITA NaA.....	50
2.3.1. <i>Acondicionamiento de los soportes</i> .....	51
2.3.2. <i>Funcionalización de los soportes con APTES</i> .....	53
2.3.3. <i>Deposición de la película de zeolita sobre los soportes porosos</i> ....	53
2.4. MEDIDAS DE PERMEACIÓN .....	54
2.5. TRATAMIENTO DE LAS MEMBRANAS .....	56
2.6. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-NaA: APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DEL GAS DE AGUA .....	57
2.7. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA: TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	60
2.7.1. <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> .....	60
2.7.2. <i>Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i> .....	62
2.7.3. <i>Dispersión Dinámica de Luz (DLS)</i> .....	63
2.7.4. <i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i> .....	64
2.7.5. <i>Espectroscopia Dispersiva en Energía (EDS)</i> .....	65
2.7.6. <i>Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i> .....	66
2.7.7. <i>Espectroscopia de Reflectancia difusa de Infrarrojo con Transformada de Fourier (DRIFT)</i> .....	68
2.8. BIBLIOGRAFÍA .....	69

<b>CAPÍTULO 3: Optimización de la síntesis de zeolita NaA.....</b>	<b>71</b>
3.1. RESUMEN .....	73
3.2. INTRODUCCIÓN .....	74
3.3. SÍNTESIS A PARTIR DE UN GEL CONCENTRADO .....	75
3.3.1. Fuente de Silicio: Aerosil 200® .....	76
3.3.2. Fuente de Silicio: SiO <sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz .....	82
3.4. SÍNTESIS A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN CLARA .....	89
3.4.1. Fuente de silicio: Aerosil 200® .....	90
3.4.2. Fuente de Silicio: Ludox AS40® .....	93
3.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS POLVOS DE ZEOLITA NaA SINTETIZADOS...	96
3.6. CONCLUSIONES .....	98
3.7. BIBLIOGRAFÍA .....	99
<b>CAPÍTULO 4: Síntesis de membranas compuestas de zeolita NaA .....</b>	<b>105</b>
4.1. RESUMEN .....	107
4.2. INTRODUCCIÓN .....	108
4.3. SÍNTESIS DE LAS MEMBRANAS DE ZEOLITA .....	111
4.3.1. Optimización de la siembra de soporte de SS.....	112
4.3.2. Deposición de la película a partir de un gel concentrado.....	121
4.3.3. Deposición de la película a partir de una solución clara.....	133
4.3.4. Crecimiento de la película sobre un soporte modificado con APTES.....	136

4.4. CONCLUSIONES .....	147
4.5. BIBLIOGRAFÍA .....	148

## **CAPÍTULO 5: Propiedades permselectivas de las membranas**

<b>de zeolita NaA.....</b>	<b>153</b>
5.1. RESUMEN .....	155
5.2. INTRODUCCIÓN .....	156
5.3. OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO.....	157
5.4. PERMEACIÓN DE GASES PUROS .....	161
5.4.1. <i>Membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado.....</i>	<i>161</i>
5.4.1.1. <i>Permeación de mezclas binarias .....</i>	<i>172</i>
5.4.2. <i>Membranas sintetizadas a partir de una solución clara .....</i>	<i>177</i>
5.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS TUBULARES .....	181
5.5.1. <i>Resumen de las propiedades permselectivas .....</i>	<i>181</i>
5.5.2. <i>Permeancia en función de la diferencia de presión.....</i>	<i>183</i>
5.5.3. <i>Contribución de flujos zeolítico y no zeolítico .....</i>	<i>191</i>
5.5.4. <i>Morfología de las membranas tubulares.....</i>	<i>198</i>
5.6. CONCLUSIONES .....	204
5.7. BIBLIOGRAFÍA .....	206

## **CAPÍTULO 6: Catalizadores Pt-NaA: Aplicación en la reacción**

<b>del gas de agua.....</b>	<b>209</b>
6.1. RESUMEN .....	211

6.2. INTRODUCCIÓN .....	212
6.3. INCORPORACIÓN DE Pt EN POLVOS DE ZEOLITA NaA .....	214
6.3.1. Método de intercambio iónico.....	215
6.3.2. Método de encapsulado .....	215
6.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	220
6.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES USADOS.....	227
6.6. CONCLUSIONES .....	232
6.7. BIBLIOGRAFÍA .....	234
<b>CAPÍTULO 7: Conclusiones y perspectivas futuras .....</b>	<b>237</b>
7.1. CONCLUSIONES .....	239
7.2. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	243
<b>ANEXO I: Aplicación en reactor de membrana: Reacción del gas de agua ...</b>	<b>245</b>
I.1. RESUMEN .....	247
I.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	247
I.3. RESULTADOS.....	248



## NOMENCLATURA

### Letras del alfabeto

$A_i$  = Área no zeolítica de la superficie de la membrana compuesta [ $m^2$ ]

$A_t$  = Área total de la superficie de la membrana compuesta [ $m^2$ ]

$A_z$  = Área superficial de zeolita de la membrana compuesta [ $m^2$ ]

$b_i$  = Constante de adsorción de Langmuir del componente  $i$  [ $Pa^{-1}$ ]

$b_{i,0}$  = Constante de adsorción de Langmuir del componente  $i$  a temperatura de referencia [ $Pa^{-1}$ ]

$D_i$  = Difusividad del componente  $i$  [ $m^2 s^{-1}$ ]

$D_{i,0}$  = Difusividad del componente  $i$  a carga cero [ $m^2 s^{-1}$ ]

$D_{i,Kn}$  = Difusividad Knudsen del componente  $i$  [ $m^2 s^{-1}$ ]

$E_i^D$  = Energía de activación del componente  $i$  [ $J mol^{-1}$ ]

$F$ : Flujo volumétrico alimentado en la membrana [ $mL min^{-1}$ ]

$Kn$  = Número Knudsen

$M$  = Peso molecular [ $g mol^{-1}$ ]

$N_{i,k}$  = Flujo Knudsen [ $mol m^{-2} s^{-2} Pa^{-1}$ ]

$N_{i,v}$  = Flujo viscoso [ $mol m^{-2} s^{-2} Pa^{-1}$ ]

$N_{i,z}$  = Flujo a través de los poros zeolíticos [ $mol m^{-2} s^{-2} Pa^{-1}$ ]

$N_{i,nz}$  = Flujo a través de los poros no zeolíticos [ $mol m^{-2} s^{-2} Pa^{-1}$ ]

$N_{i,t}$  = Flujo molar total [ $mol m^{-2} s^{-2} Pa^{-1}$ ]

$P$  = Presión [ $Pa$ ]

$P_i$  = Presión parcial del componente  $i$  [ $Pa$ ]

$P_m$  = Presión media [ $Pa$ ]

$q$  = Capacidad de adsorción [ $mol Kg^{-1}$ ]

$q_s$  = Capacidad de adsorción de saturación [ $mol kg^{-1}$ ]

$R$  = Constante universal de los gases [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]

$r_i$  = Tamaño de los defectos intercristalinos [ $m$ ]

$r_i^2$  = Cuadrado de la distribución de los defectos intercristalinos [ $m^2$ ]

$T$  = Temperatura [ $K$ ]

$T_0$  = Temperatura de referencia [ $K$ ]

## Letras griegas

$\Delta H_i$  = Entalpia de adsorción del componente i [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

$\Delta X$  = Espesor de la película zeolítica [m]

$\varepsilon$ : Factor de porosidad [adimensional]

$\tau$ : Factor de tortuosidad [adimensional]

$\theta$  = Fracción de carga

$\nu$  = Viscosidad (Pa s)

$\Pi_{Kn}$ : Contribución de flujo Knudsen [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]

$\Pi_v$ : Contribución de flujo viscoso [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]

$\rho$  = Densidad de la zeolita [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

$\mu$  = Potencial químico [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

$\alpha_{i/j}$  = Coeficiente de separación de mezclas binarias

## RESUMEN

El objetivo principal de esta Tesis fue sintetizar y caracterizar membranas compuestas de zeolita NaA para la recuperación de hidrógeno a bajas temperaturas. En particular, se buscó optimizar métodos alternativos, más económicos y reproducibles que permitan obtener membranas selectivas con altos flujos de permeación y estables térmicamente.

Se sintetizaron y caracterizaron polvos de zeolita NaA a partir de un gel concentrado y una solución de síntesis clara. Para la primera ruta de síntesis se estudiaron variables como la temperatura y el tiempo de síntesis; mientras que para la segunda ruta también se analizó el tiempo de envejecimiento de la solución clara. Se investigó la influencia de la fuente de silicio en la morfología de los cristales de zeolita obtenidos: Aerosil 200<sup>®</sup>, SiO<sub>2</sub> extraído de la cáscaras de arroz y el Ludox AS40<sup>®</sup>.

Las membranas de zeolita NaA se sintetizaron mediante el método de crecimiento secundario y fueron soportadas en discos o tubos de acero inoxidable poroso 316L. En una primera etapa fue necesaria la modificación del soporte mediante una oxidación para generar una mayor rugosidad en la superficie del acero, obteniéndose una mejor adhesión película de zeolita NaA-soporte. Posteriormente, se optimizó la siembra asistida con vacío del soporte; evaluando las condiciones de síntesis de las semillas y el número de ciclos requeridos para obtener una buena distribución de las semillas de zeolita NaA en la estructura del soporte.

En la deposición de la película zeolítica también se evaluaron las dos rutas de síntesis estudiadas: gel concentrado y solución clara. En ambos casos se logró la obtención de membranas compuestas que exhibieron un buen intercrecimiento y homogeneidad. Con el objetivo de mejorar la adhesión soporte-película de zeolita y entre capa y capa de zeolita depositada, se estudió la modificación del soporte con el agente ligante 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Las membranas sintetizadas a partir de una solución clara requirieron mayores concentraciones de APTES para lograr una película continua. El empleo

del APTES promovió el crecimiento de películas más homogéneas y con mayor intercrecimiento.

La evaluación de las propiedades permoselectivas de las membranas se realizó a temperaturas de 373, 423 y 453 K en un rango de presión entre 50 y 100 kPa. Los gases evaluados fueron H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado mostraron un aumento del flujo de permeación de todos los gases con el incremento de la temperatura; sugiriendo una mayor contribución de la difusión activada sobre el mecanismo de difusión Knudsen o viscoso. Los mayores factores de separación ideales H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> se obtuvieron a 453 K superando los respectivos coeficientes de separación Knudsen. Las membranas sintetizadas a partir de una solución clara mostraron una disminución en los flujos de permeación con el incremento de la temperatura y el factor de separación ideal H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> fue menor que el coeficiente Knudsen y para H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ligeramente mayor; lo anterior sugiere una mayor contribución del mecanismo de difusión Knudsen. Mediante el ajuste de los datos experimentales se realizó una estimación de la contribución de cada flujo (zeolítico, Knudsen y viscoso) al flujo de permeación total.

Se evaluaron las propiedades catalíticas de catalizadores Pt/NaA en la reacción del gas de agua, estudiándose dos métodos de incorporación de Platino: Intercambio iónico y encapsulado. Todos los catalizadores evaluados fueron activos a partir de los 673 K y mostraron ser estables bajo las condiciones de reacción. Mediante la caracterización por Fluorescencia y Espectroscopia de Rayos X de las muestras frescas y usadas se determinó que el método de encapsulado es prometedor para la obtención de catalizadores de Pt soportados en zeolita NaA, abriendo la posibilidad de sintetizar membranas catalíticas de zeolita NaA.

# CAPÍTULO 1



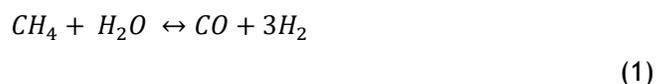
*Introducción*



Actualmente, uno de los desafíos científicos y tecnológicos más importante es buscar nuevas fuentes de energía por dos razones principales: debido al agotamiento de los combustibles fósiles y minimizar el impacto ambiental al que estos conllevan. El hidrógeno como vector de energía se presenta como una de las alternativas más promisorias y son muchos los avances que se han hecho hasta ahora, tanto en su producción a partir de diferentes procesos y reacciones [1] como en su posterior purificación para ser aplicado en celdas de combustible o como reactivo en diferentes procesos productivos. Uno de los procesos de purificación más estudiado es la aplicación de membranas; generalmente se utilizan membranas de Pd o aleaciones de este metal dado que son 100% selectivas al H<sub>2</sub>; sin embargo, este tipo de membranas son sensibles a contaminantes y operan a elevada temperatura (>573 K). Para suplir las desventajas que presentan las membranas de Pd, actualmente se están desarrollando membranas de zeolitas depositadas en diferentes soportes, las cuales presentan mayor resistencia química y pueden operar a bajas temperaturas sin sufrir modificaciones [2]. Por esta razón la presente Tesis doctoral se orienta en la síntesis y caracterización de membranas de zeolita para la separación de H<sub>2</sub>.

### 1.1. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

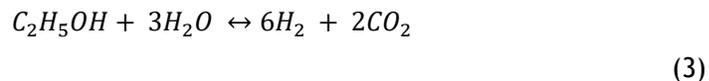
Industrialmente el principal método para producir hidrógeno es el reformado de metano con vapor (SMR). El gas natural por ser tan abundante, es el reactivo más importante y económico para ser utilizado como alimentación al proceso. Este es un proceso catalítico que involucra una reacción entre el gas natural o hidrocarburos livianos y vapor a temperaturas entre 973 - 1273 K y presiones entre 3 - 5 bar, el proceso ocurre según la reacción global (1) [3].



Durante este proceso también se puede dar una segunda reacción (2), conocida como la reacción de desplazamiento del gas de agua, en la cual el monóxido de carbono producido en (1) reacciona con el vapor para producir más hidrógeno y dióxido de carbono.



La reacción de reformado de metano es altamente endotérmica, usualmente se lleva a cabo empleando catalizadores de níquel y produce eficiencias en un rango entre el 60 - 80% [4,5]. Otra alternativa es el reformado seco de metano, que aunque no ha sido aplicado en la industria tiene gran potencial desde el punto de vista industrial y medio ambiental [3]. También se pueden emplear hidrocarburos de cadenas carbonadas de mayor tamaño; el reformado de estos hidrocarburos es una reacción irreversible y los productos pueden ser obtenidos a bajas temperaturas comparadas con la producción a partir de metano. Existen otro tipo de procesos para la producción de H<sub>2</sub> pero estos se utilizan en una menor proporción que los de SMR o WGS. A partir de la electrólisis del agua, se obtiene H<sub>2</sub> de una elevada pureza pero este presenta un alto costo debido a la cantidad de electricidad consumida en el proceso. Entre otras fuentes de producción de H<sub>2</sub> también se encuentra el etanol derivado a partir de la biomasa, el cual es considerado una buena opción debido a su baja toxicidad (comparado con el metanol) y su estado de agregación en condiciones normales de presión y temperatura. El reformado de etanol con vapor es una reacción global que produce 6 moles de H<sub>2</sub> por cada mol de etanol [6].



La ecuación (3) corresponde a la reacción global del proceso, dependiendo del catalizador utilizado y de las condiciones de operación empleadas pueden ocurrir varias reacciones en paralelo, tales como la descomposición del etanol, deshidrogenación y deshidratación, el SMR o la WGS [6].

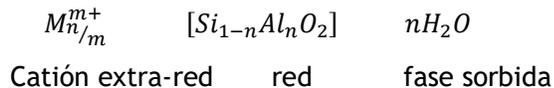
### **1.1.1. Usos y purificación de hidrógeno**

El hidrógeno es utilizado como reactivo en la producción de amoníaco, hidrogenación de grasas y aceites, producción de metanol, procesos de soldadura, producción de ácido clorhídrico, reducción de minerales metálicos, criogénesis y estudios de superconductividad [7]. Uno de sus usos más importantes en la actualidad es su aplicación en celdas de combustible las cuales requieren  $H_2$  de elevada pureza para su operación. Debido a lo anterior, actualmente se realizan numerosos trabajos de investigación para su producción y purificación.

El desarrollo de tecnologías de separación y purificación del  $H_2$  también es una etapa clave dentro del proceso productivo de éste. A través de los últimos años se han reportado diversos trabajos que abordan la separación y purificación de  $H_2$  de corrientes de productos de reacción o mezclas gaseosas [8,9]. Industrialmente los procesos de separación utilizados son el de adsorción por cambio de presión, en el cual se obtiene una pureza mayor al 99 % y una recuperación de  $H_2$  entre el 65-90 %; mediante membranas poliméricas, en las cuales se obtiene una recuperación un poco mayor entre el 85-90 % pero una menor pureza del  $H_2$  (90-95 %); mediante procesos criogénicos en los cuales se obtiene una pureza moderada (90-95 %) con una recuperación entre el 90 % y el 95 %. El desarrollo de esta Tesis está enmarcado en la síntesis de membranas de zeolita que puedan ser aplicadas en la separación de  $H_2$  a bajas temperaturas. En los últimos años, las membranas compuestas de zeolitas como la MFI (ZSM-5), SAPO-34 o la LTA (NaA) han sido aplicadas para la purificación de  $H_2$  considerando que este tipo de membranas ofrecen mayor estabilidad química y térmica comparadas con las membranas metálicas basadas en Pd, las cuales al operar a temperaturas menores a 573 K pueden sufrir cambios de fases que producen grietas en las membranas [3, 10].

## 1.2. ZEOLITAS: GENERALIDADES Y PROPIEDADES

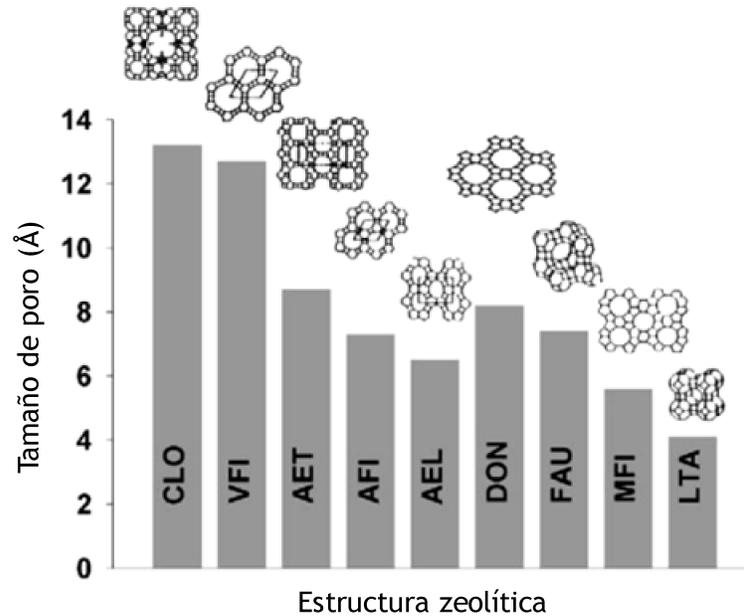
Las zeolitas son materiales de estructura porosa, definidos generalmente como aluminosilicatos cristalinos formados a partir de tetraedros  $TO_4$ , (dónde T corresponde a un átomo de Si o Al), los tetraedros se conectan entre sí mediante un átomo de O para completar la estructura de la zeolita. La incorporación del Al en la estructura hace que ésta quede cargada negativamente y se requiere la presencia de cationes extra-red (Na, K, H entre otros) para mantener la estructura neutra. La composición de la zeolita puede ser descrita teniendo en cuenta tres componentes:



Los cationes extra-red son los encargados de brindar la gran capacidad de intercambio iónico de estos materiales. La cantidad de Al en la estructura puede variar en un amplio intervalo, con Si/Al = 1 a  $\infty$ . La mínima relación Si/Al para una zeolita es 1, esto surge debido a que la posición de tetraedros de  $AlO_4$  adyacentes no se ve favorecida debido a la repulsión electrostática entre las cargas negativas. La composición de la estructura depende de las condiciones de síntesis; a medida que la relación Si/Al aumenta, la estabilidad hidrotérmica así como la hidrofobicidad también aumentan. Durante el proceso de síntesis el agua presente ocupa los vacíos internos de la zeolita. La fase sorbida y cationes inorgánicos que no hacen parte de la red pueden ser eliminados después por tratamiento térmico, generándose así los espacios intercristalinos disponibles pero conservando su estructura original. En la Figura 1.1 se muestran los tamaños de anillos (poros) de las estructuras más estudiadas.

La naturaleza cristalina de la estructura asegura que las aberturas de los poros sean uniformes en todo el cristal y puedan separar por tamaño moléculas con diferencias dimensionales de menos de 1 Å, dando lugar al nombre de tamices moleculares. La estabilidad térmica de las zeolitas varía en un amplio rango de temperatura. Para las zeolitas de bajo contenido de Si es de aproximadamente 973 K, mientras que las zeolitas completamente silíceas como la silicalita son estables hasta 1573 K. En cuanto a la resistencia química, las zeolitas de baja

sílice son inestables en ácido y por el contrario las de alta sílice son estables en soluciones ácidas, aunque inestables en soluciones básicas. Las zeolitas de baja sílice son hidrofílicas y las de alta sílice hidrófobas; la transición se da para relaciones Si/Al alrededor de 10 [11].

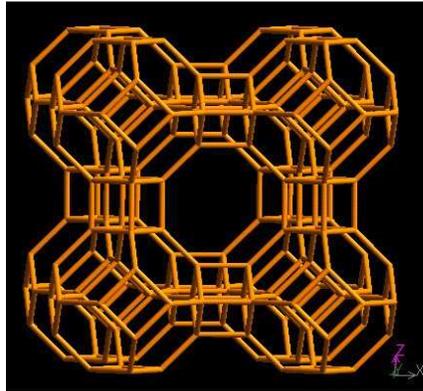


**Figura 1.1.** Comparación del tamaño de poro de algunas estructuras de zeolita. Tomada de: *HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY* [11].

### 1.2.1. Zeolita NaA

De fórmula general  $[Na_{12}^+(H_2O)_{27}]_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ , la zeolita NaA pertenece al grupo LTA (Linde Tipo A). Su estructura está construida por unidades de sodalita o cajas B (0,66 nm de diámetro) que están unidas entre sí por unidades D4R (4 *Double Rings*) para formar las grandes cavidades conocidas como cavidades  $\alpha$  (1,23 nm de diámetro) con forma de cubo-octaédrico, en la Figura 1.2 se muestra el esquema de su estructura. Estas cavidades están a su vez

interconectadas por ventanas que consisten en anillos de 8 átomos (Si o Al) de 0,41 x 0,41 nm, generando un poro tridimensional uniforme [12].



**Figura 1.2.** Estructura de la zeolita NaA.

### 1.2.2. Síntesis hidrotérmica de zeolitas

La síntesis hidrotérmica generalmente se refiere a reacciones que ocurren en condiciones de alta temperatura-alta presión ( $>373$  K,  $>1$  bar) en soluciones acuosas y en un sistema cerrado. Hoy en día, el concepto de síntesis hidrotérmica cubre toda la región por encima de la temperatura ambiente y 1 bar [13,14]. Se han aplicado técnicas sintéticas hidrotermales no sólo en la preparación de zeolitas y materiales porosos relacionados, sino también en la preparación de la mayoría de otros materiales inorgánicos importantes, tales como conductores súper-iónicos, sensores químicos, sólidos conductores electrónicos, entre otros. La síntesis hidrotérmica de zeolitas se realiza generalmente en recipientes sellados (autoclaves); sin embargo, esto crea una preocupación con respecto a la seguridad debido a la alta presión autógena generada en los autoclaves a temperaturas elevadas. Los autoclaves están compuestos por un cuerpo de acero inoxidable en los que se introduce un recipiente de teflón, material resistente a medios fuertemente ácidos o alcalinos y generalmente pueden soportar temperaturas

menor o iguales a 523 K y 120 bar (máximo). Es importante destacar que en el desarrollo de esta Tesis la mayor parte de las síntesis hidrotérmicas estudiadas se realizaron en recipientes de polipropileno calefaccionados mediante un baño térmico, el cual es un montaje de síntesis más sencillo, económico y seguro. Sin embargo, aunque el procedimiento experimental de las zeolitas pueda ser simple como se describió anteriormente, la química de la síntesis de las zeolitas es compleja. La mayoría de las zeolitas se forman como fases metaestables en condiciones hidrotérmicas. La cristalización de zeolitas representa uno de los problemas químicos más complejos en la nucleación y crecimiento de un cristal que implica reacciones complejas, tales como: precipitación en solución, polimerización-despolimerización y cristalización por nucleación. Un gran número de variables afecta a la formación de una fase zeolítica específica, tales como la composición molar del gel o solución de síntesis, las fuentes de silicio y aluminio, la relación Si / Al, la alcalinidad, el contenido de agua, los cationes inorgánicos, el uso de agentes estructurantes (plantillas orgánicas), temperatura, envejecimiento, agitación y siembra [15]. En esta sección sólo se describirán las variables más importantes y que además fueron estudiadas en esta Tesis.

### **Fuentes de Silicio y Aluminio**

La naturaleza tanto química como física de los reactivos tiene un efecto importante sobre la cristalización de las zeolitas [16]. Las fuentes de silicio utilizadas comúnmente en la síntesis de zeolitas son: las suspensiones de sílice coloidal, las *fumed* sílices, el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS). La elección de la fuente de silicio tiene un efecto significativo sobre la cristalización de zeolitas, diferentes fuentes de silicio difieren en la reactividad y la solubilidad en el gel o solución de síntesis. La naturaleza de las especies de silicatos y sus distribuciones son diferentes de una fuente de silicio a otra, las cuales juegan un papel importante en la nucleación y cristalización de zeolitas [17]. Se ha encontrado que diferencias en las áreas superficiales de la fuente de silicio podría afectar la velocidad de cristalización, el tamaño del cristal y la distribución del tamaño de partícula en la síntesis de la

zeolita A (LTA). Las fuentes de silicio con elevada área superficial se disuelven más fácilmente en un medio básico que una de superficie baja. La primera conduce a una mayor sobresaturación y a una nucleación más rápida en la solución básica, lo que es favorable para la formación de pequeños cristales, mientras que la fuente de silicio con baja superficie y baja solubilidad favorecen la formación de grandes cristales. Dado que las fuentes de sílice influyen en el tamaño y la morfología de los cristales de zeolita, se han realizado muchos trabajos con el objetivo de controlar el tamaño de los cristales de zeolita mediante la elección apropiada de la fuente de silicio utilizada en la síntesis. Los estudios mostraron que las fuentes de silicio menos reactivas podrían proporcionar menos sitios de nucleación y favorecer la formación de grandes cristales [15].

Las fuentes de Al también influyen en el proceso de cristalización de zeolitas. Las fuentes de Al comúnmente usadas en la síntesis de zeolita son: el aluminato de sodio, la pseudo-bohemita, el hidróxido de aluminio, el isopropóxido de aluminio, el nitrato de aluminio, el sulfato de aluminio y el aluminio metálico (polvo o lámina de aluminio). Sano y colaboradores [18] estudiaron el efecto de la fuente de aluminio sobre la síntesis hidrotérmica de mordenita con alto contenido de sílice en presencia de iones de tetraetilamonio y fluoruro a 443 K. Ellos encontraron que se podía obtener zeolita de tipo MOR pura cuando se utilizaban  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , mientras que cuando emplearon  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  el principal producto que obtuvieron fue la zeolita beta (BEA).

### **Relación Si/Al**

La relación Si/Al en el sistema de reacción juega un papel importante en la determinación de la estructura y composición del producto cristalino obtenido. En general, las zeolitas con baja relación Si/Al (menor o igual a 5), por ejemplo las zeolitas NaA (LTA), NaX (FAU) e hidroxisodalita (SOD), son sintetizadas a partir de geles o soluciones con baja relación Si/Al y una fuerte alcalinidad. Por su parte, las zeolitas de alta sílice ( $\text{Si/Al} > 5$ ), como las zeolitas beta (BEA), ZSM-11 (MEL) y ZSM-5 (MFI), se preparan a partir de un gel con un alto contenido de Si/Al

y una alcalinidad débil. Sin embargo, no hay una correlación cuantitativa directa entre la relación Si/Al inicial en el sistema de reacción y la del producto final obtenido. Por lo tanto, la relación Si/Al en el producto de zeolita no puede ajustarse simplemente variando la relación Si/Al en la mezcla de reacción inicial, también se deben optimizar otras condiciones para obtener la relación Si/Al deseada, por ejemplo, con la ayuda de un agente estructurante. Un claro ejemplo del anterior análisis ha sido reportado por Valencia y colaboradores [19] para la síntesis de una LTA sin aluminio. La síntesis directa de la estructura LTA de alta sílice ha sido un reto durante décadas. Generalmente, esta estructura es sintetizada con una relación Si/Al = 1 pero mediante el empleo de un agente estructurante como el catión tetrametilamonio ( $\text{TMA}^+$ ), la relación Si/Al podría aumentarse hasta aproximadamente 3.

### **Temperatura y tiempo de cristalización**

La temperatura es un factor importante en la síntesis de zeolitas. Todos los trabajos de síntesis de zeolitas prestan particular atención a la temperatura de cristalización debido a su fuerte efecto sobre la formación de la fase zeolítica deseada; la cual generalmente sólo puede obtenerse dentro de un intervalo de temperatura específico. Las etapas de nucleación y crecimiento de los cristales están fuertemente afectadas por la temperatura de cristalización; incrementos en la temperatura aumentan la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales [20,21]. La temperatura no sólo afecta al tamaño del cristal, sino también su morfología. Se ha encontrado que la relación de aspecto (longitud/anchura) de los cristales de silicalita-1 (MFI) aumenta con la temperatura. Esto se asigna a diferentes energías de activación en el crecimiento de cada cara del cristal [22,23]. El tiempo de cristalización es también un parámetro de síntesis importante a considerar en la obtención de zeolitas. En general, la cristalinidad aumenta con el tiempo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las zeolitas son fases termodinámicamente metaestables. Por lo tanto, inicialmente puede aparecer primero una fase metaestable y que esta sucesivamente se vaya transformando en fases más estables. Por ejemplo, con un tiempo de

cristalización prolongado, la zeolita NaA (LTA) y la zeolita NaX (FAU) se disuelven para formar zeolitas como la sodalita (SOD) y P (GIS), respectivamente, cuando se sintetizan en un gel de aluminosilicato alcalino. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la formación de zeolitas no puede ser entendida sólo sobre una base termodinámica, la cinética de la cristalización también debe ser considerada [24].

### **Envejecimiento**

El envejecimiento está definido como el período de tiempo que transcurre desde que se mezclan los reactivos hasta el inicio del calentamiento a la temperatura de cristalización. Estudios extensivos han revelado que el envejecimiento tiene un efecto importante en la química del gel, afectando la nucleación y la cinética del crecimiento cristalino de las zeolitas [25-27]. Se cree que los núcleos son formados durante este periodo y que estos permanecen inactivos (durante periodos de tiempo moderados) hasta que la temperatura de reacción es incrementada. Aunque los procesos involucrados en el periodo de envejecimiento aún no están bien dilucidados, se cree que el envejecimiento tiene las siguientes influencias sobre la nucleación y cristalización de las zeolitas: *i)* aumento de la velocidad de nucleación; *ii)* reducir el periodo de inducción y la duración de la cristalización; *iii)* reducir el tamaño del cristal y *iv)* aumentar la cantidad de cristales.

### **Siembra**

El método de siembra consiste en introducir una pequeña cantidad de nanocristales de zeolita en el gel o solución de síntesis, comúnmente justo antes del tratamiento hidrotérmico con el objetivo de dirigir la cristalización hacia la fase zeolítica deseada y controlar el tamaño de los cristales. En procesos donde el gel de síntesis está ligeramente sobresaturado, la nucleación primaria no tiene

lugar y las semillas proporcionan toda la superficie de crecimiento [28]. En este caso, la siembra permite una cristalización más rápida y la obtención de cristales más pequeños. Por otro lado, en geles con mayor sobresaturación, la superficie de las semillas puede competir con los núcleos primarios (debido a la sobresaturación), y por lo tanto la nucleación primaria puede ser suprimida y la siembra resulta en la formación de cristales más grandes [33].

### **1.3. MEMBRANAS**

#### **1.3.1. Definición y clasificación**

Una membrana puede definirse como una barrera física (una película) semipermeable que separa dos fases y restringe el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva y condicionando la transferencia de materia entre ambos lados de la película. 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. En general, las membranas pueden ser clasificadas en orgánicas o inorgánicas teniendo en cuenta la naturaleza de los materiales utilizados en su fabricación. Las membranas orgánicas a base de polímeros se han beneficiado gracias a los avances realizados en los últimos años para la obtención de polímeros sintéticos. Las membranas, han sustituido muchos procesos de separación tradicionales, haciéndolos más eficientes, con menor consumo energético y mayor producción. Por otro lado, teniendo en cuenta la mayor resistencia a medios agresivos y la mayor estabilidad térmica y química, las membranas inorgánicas presentan mejores ventajas que las orgánicas; de ahí el creciente interés en el desarrollo de nuevas membranas de este tipo. Las membranas inorgánicas pueden ser cerámicas (las más utilizadas), de carbón o metálicas, incluso pueden obtenerse membranas inorgánicas preparadas a partir de vidrio.

Considerando la estructura física, las membranas se pueden clasificar en: microporosas, densas, cargadas eléctricamente o anisótropas y compuestas. Las membranas microporosas poseen tamaños de poro entre 0,001 nm y 10 nm, en este tipo de membranas la fuerza impulsora responsable del flujo de permeado a través de la membrana es una diferencia de presión. Las membranas anisótropas son estructuras laminares o tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana cambia a lo largo de su espesor.

Las membranas densas son estructuras sin poros en las que el paso de las sustancias a través de la membrana sigue un modelo de solución-difusión. Los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente difunden a través de ella. La diferente solubilidad y difusividad de los componentes de la solución en la membrana permiten la separación de sustancias del tamaño de moléculas e iones.

En las membranas compuestas la película selectiva es depositada en soportes porosos cerámicos, metálicos o vítreos, los cuales permiten obtener mayores flujos de permeación. Estas presentan como principales ventajas el mejoramiento de la estabilidad mecánica y la posibilidad de obtener películas de menor espesor.

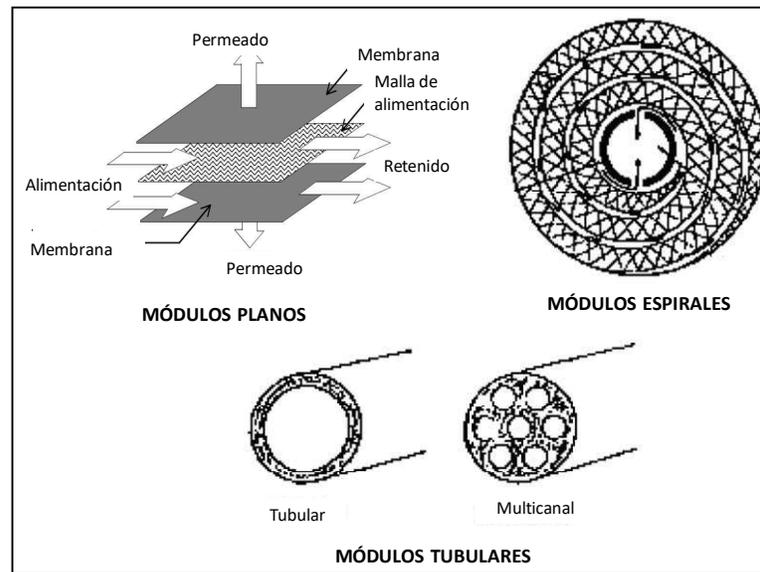
Los parámetros principales para determinar la capacidad de separación de una membrana son la permeabilidad y la selectividad. La permeabilidad está definida como el flujo (molar o volumétrico por unidad de área) a través de la membrana con respecto al espesor y a la fuerza impulsora ( $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ). Otra forma de expresar el flujo a través de la membrana es la permeancia; ésta es definida como el flujo molar con respecto a la fuerza impulsora (no considera el espesor) y generalmente está dada en unidades de  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ . La selectividad ideal se define como la relación entre los flujos de los gases puros, en iguales condiciones de temperatura y presión. Para el caso de mezclas de gases, la situación es más compleja dado que pueden intervenir otros fenómenos como la adsorción, condicionando el contacto de los componentes con la superficie de la membrana. Mediante la ecuación (1-1), la cual es comúnmente empleada en la literatura se puede calcular la selectividad de una mezcla binaria, en esta se comparan simultáneamente las composiciones molares de los componentes en las corrientes de retenido y permeado.

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_i/y_j)_{\text{permeado}}}{(y_i/y_j)_{\text{retenido}}} \quad (1-1)$$

### 1.3.2. Soportes y módulos de membrana

Las características morfológicas del soporte (rugosidad, distribución del tamaño de poro) así como sus propiedades mecánicas deben ser apropiadas para la aplicación deseada de las membranas compuestas. Los soportes más empleados son de vidrio poroso, cerámicos y de acero inoxidable. Dependiendo de la naturaleza del soporte y la aplicación, estos generalmente requieren de tratamientos que modifiquen su superficie. Por ejemplo, se puede reducir el tamaño de poro de los soportes mediante la deposición de capas delgadas de óxidos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$ . Por otra parte, 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.

La configuración del módulo de permeación también es importante para determinar el tipo de membrana a utilizar en un proceso de separación dado. En la Figura 1.3 se presentan las configuraciones de los módulos más utilizados. Dentro de los más empleados se encuentran las membranas tubulares, fibras huecas y las membranas planas. Las membranas tubulares así como las fibras huecas son más fácilmente adaptables a los permeadores industriales convencionales. En la actualidad, los tipos de membranas más empleadas a nivel industrial son módulos de fibras huecas múltiples y alrededor del 20 % son espirales. El costo de éstos es por supuesto mayor que el de las fibras huecas que son los más económicos. Para la realización de una separación eficiente, además de considerar la elección de la membrana adecuada, también debe elegirse una configuración del módulo que permita la fácil instalación y sustitución.



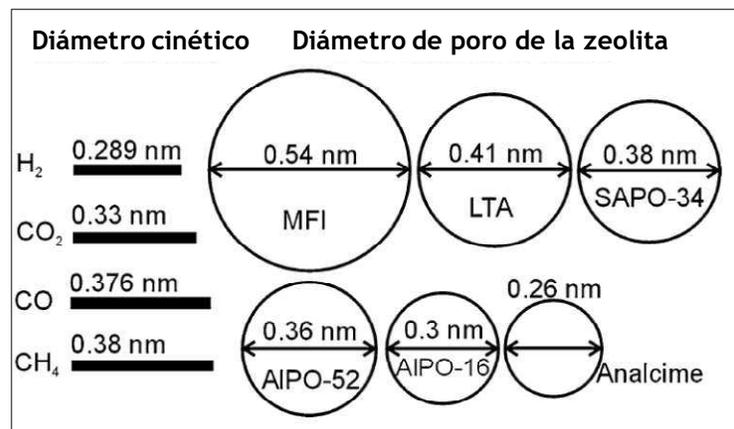
**Figura 1.3.** Configuraciones posibles de los módulos de permeación o membranas.

#### 1.4. MEMBRANAS DE ZEOLITA

La primera membrana soportada basada en zeolita fue reportada en los años 90s. Desde entonces muchos tipos de membranas de zeolita (LTA, FAU, MFI, LTL, SOD) han sido sintetizadas. Las grandes expectativas puestas en las membranas de zeolita están basadas en su estabilidad térmica, resistencia química, resistencia a altas caídas de presión y fácil activación catalítica [30]. En los procesos de separación con membranas tanto los factores de separación (FS) como los flujos de permeación tienen igual relevancia a la hora de seleccionar la membrana adecuada y para caracterizar sus propiedades permo-selectivas.

Debido a su tamaño de poro uniforme (0,3 - 1,3 nm) las zeolitas son materiales ideales para la preparación de membranas. La separación de gases en las películas de zeolita puede llevarse a cabo a través de diferentes contribuciones tamiz molecular, permeación controlada por la difusión y permeación controlada por la adsorción. Algunos trabajos reportan que el principal mecanismo de separación que se da en las membranas de zeolita es el de tamiz molecular [3],

porque las moléculas más pequeñas permean preferencialmente a través de los poros de la membrana en comparación con las moléculas de mayor tamaño. Sin embargo, otros autores como Falconer y Noble [31] proponen que el mecanismo de separación también puede llevarse a cabo por diferencias en las velocidades de adsorción y difusión de los gases evaluados en membranas compuestas de zeolita MFI. Debido a lo anterior, los principales criterios para seleccionar la zeolita adecuada para una determinada separación son el tamaño de poro y la interacción de los gases de interés con la estructura de la zeolita. En la Figura 1.4 se muestra el tamaño de poro efectivo de varias zeolitas y el diámetro cinético de los gases presentes durante la producción de H<sub>2</sub> [3].



**Figura 1.4.** Diámetro molecular de algunos gases y tamaño de poro de las zeolitas. Tomada de: HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY [11].

Las membranas compuestas de zeolita pueden ser sintetizadas mediante dos métodos: crecimiento *in-situ* o crecimiento secundario. En el método de crecimiento *in-situ*, la membrana de zeolita cristaliza directamente a partir del gel sobre la superficie del soporte. Mientras que en el método de crecimiento secundario, el soporte es previamente sembrado con núcleos de zeolita (pequeños cristales 50-200 nm), luego de esto el soporte es sumergido en un gel de síntesis donde se lleva a cabo el crecimiento de la película. En ambos métodos el gel está compuesto por agua, sustancias que actúan como fuente de Si y Al (óxidos, sales, etc.), un agente estructurante y un agente mineralizante como el NaOH. Los dos últimos no siempre son necesarios, dependiendo de la zeolita deseada se requiere

o no su utilización. La membrana de zeolita crece sobre el soporte (cerámico o metálico) en forma de una capa delgada y los espesores de película obtenidos están en el rango de 2-20  $\mu\text{m}$  [3]. Para mejorar las propiedades permoselectivas de las membranas de zeolita se realizan varias deposiciones sucesivas, sin embargo un espesor de película excesivo conlleva a la generación de defectos en la membrana.

Otra modificación que se puede realizar para mejorar las propiedades permoselectivas es sintetizar membranas compuestas por bicapas de zeolitas con diferentes estructuras, esto permite aumentar los flujos de permeación y mejorar los factores de separación puesto que se produce una combinación de las propiedades individuales de cada zeolita, hasta ahora solo unos pocos trabajos han reportado combinaciones de zeolitas MFI, FAU, SAPO, LTA. Lin y colaboradores [32] obtuvieron una alta permeancia al  $\text{H}_2$  ( $3,4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ) y factores de separación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  moderados empleando membranas compuestas por bicapas de silicalita y ZSM-5 para la producción de  $\text{H}_2$  mediante la WGS. Caro y colaboradores [33] reportan permeancias al  $\text{H}_2$  de alrededor de  $3,5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  para membranas bicapa de LTA/FAU y factores de separación ideales  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 12.

Las membranas de zeolita MFI presentan una buena selectividad para la separación de diferentes isómeros de moléculas orgánicas. Sin embargo, hasta ahora son muy pocos los trabajos reportados para la separación de  $\text{H}_2$  sobre otros gases como  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  [3]. Lovallo y colaboradores [34] prepararon una membrana de silicalita orientada sobre un soporte nanocristalino compuesto de silicalita/alúmina utilizando el método de crecimiento secundario para la separación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Gavalas y colaboradores [35] estudiaron 3 relaciones Si/Al diferentes en la síntesis de membranas de ZSM-5, y emplearon un gel de síntesis libre de agente estructurante. Ellos obtuvieron FS ideal de 1000 a 298 K para  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  y para  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  un FS ideal de 15 a 423 K. Aunque el tamaño de poro de la zeolita MFI es mayor que el de la NaA, los altos FS reportados por algunos autores son debidos a la obtención de membranas compuestas por cristales altamente orientados e intercrecidos en la superficie y la oclusión de material amorfo en el interior de los canales.

Recientemente, Hedlund y colaboradores [36] han propuesto un efectivo método para bloquear los defectos intercristalinos presentes en las membranas. Mediante la inmersión de la membrana en una solución de sílice polimérica seguido de etapas de secado y calcinación, se logra depositar una capa de sílice amorfa eliminándose casi por completo defectos de hasta 13 nm de diámetro. Xu y colaboradores [37] también propusieron la modificación de las membranas mediante la deposición de silanos y posterior calcinación, ellos lograron incrementar el FS de mezclas de *p*-xileno con *o*-xileno desde 2,34 a 10,84 con una disminución en el flujo de permeación de sólo el 12%.

Noble y colaboradores [38] sinterizaron membranas de zeolita SAPO-34 sobre soportes tubulares de acero inoxidable y obtuvieron FS CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mayores a 100 con una permeancia al CO<sub>2</sub> alta, además reportan que el CH<sub>4</sub> puede ser separado del H<sub>2</sub> debido a que en estas membranas el CH<sub>4</sub> difunde más lento que el H<sub>2</sub>, obteniendo un FS H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 20. Generalmente, se reportan membranas de SAPO-34 soportadas en discos o tubos de alúmina, al igual que para las zeolitas NaA y MFI. Membranas continuas de zeolita SAPO-34 depositadas en la parte interior de tubos de alúmina [39,40] lograron FS ideales de 25, 7,4 y 1,3 para H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, respectivamente. Resultados similares fueron obtenidos para membranas soportadas en discos de alúmina [41] con FS ideales de 11,2 y 1,6 para H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Para estas membranas también se han realizado estudios en los que buscan bloquear los defectos intercristalinos, para esto se ha empleado la  $\beta$ -ciclodextrina como modificador de la película. Esta se depositó mediante la inmersión de la membrana en soluciones de dicha sustancia seguido de calcinación y se evaluó el efecto de la concentración de la solución [42], después de la deposición obtuvieron incrementos en los FS ideales de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> entre el 10-150 %.

Los defectos en las membranas de zeolita pueden clasificarse como macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm), y defectos de microporos (<2 nm) de acuerdo con las clasificaciones de poros IUPAC [43]. Los defectos macroporosos son generalmente agujeros o grietas generadas durante las calcinaciones a alta temperatura (necesarias en las membranas de zeolita que emplean agentes estructurantes) o procesos de deshidratación. Los defectos intercristalinos meso y microporosos se forman principalmente por el crecimiento incompleto de los cristales de zeolita durante los procesos de síntesis. Además, pueden existir

defectos intracristalinos procedentes de la ruptura de los enlaces Si-O-Si en los cristales de zeolita. Estos tipos de defectos también se denominan defectos microporosos [43].

#### **1.4.1. Separación con membranas de zeolita**

El transporte de gases en membranas de zeolita con defectos intercristalinos puede presentar tres contribuciones: flujo intracristalino, difusión Knudsen y flujo viscoso. El flujo intracristalino de la película de zeolita puede incluir varias contribuciones: tamiz molecular, permeación controlada por la difusión y permeación controlada por la adsorción. En la literatura se encuentran numerosos de estudios referidos a técnicas experimentales y simulaciones en diferentes programas de cálculo para la determinación de la difusión a través de zeolitas [44-47].

Las moléculas gaseosas pueden interaccionar con la superficie, adsorberse y moverse sobre la misma, a este fenómeno se le conoce como flujo intracristalino. Esta se puede definir como la capacidad de las especies adsorbidas en una superficie para difundir a través de esta gracias a un gradiente de concentración. La afinidad de la molécula con la superficie es tal que puede disminuir el tamaño del poro (diámetro efectivo) bloqueando el transporte de los gases no adsorbibles y por tanto incrementando la eficacia de la separación. En las membranas zeolíticas, las cuales poseen diámetros de poro pequeños este es el principal mecanismo de transporte. En la literatura se han determinado cinco pasos para describir el mecanismo de transporte de una molécula gaseosa a través de la película de zeolita: *i)* adsorción de la molécula de gas sobre la superficie externa del cristal de zeolita; *ii)* difusión de la molécula desde la superficie externa hacia el interior del cristal; *iii)* difusión a través del canal de la zeolita; *iv)* difusión hacia el exterior del cristal de zeolita; *v)* desorción desde la superficie externa del la zeolita hacia el seno de la fase gaseosa [48]. Sin embargo, obtener y escalar una membrana libre de defectos es aún difícil de lograr. Por tanto, las membranas de zeolita pueden presentar poros o defectos de un tamaño mayor al

de los poros zeolíticos [49]. El transporte de gas a través de estos poros o defectos puede expresarse como una combinación de los mecanismos de difusión Knudsen y viscoso.

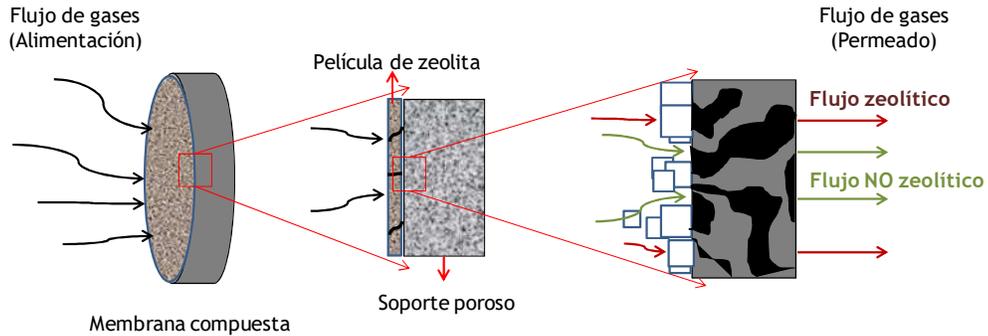
La difusión Knudsen ocurre cuando el camino libre medio de las moléculas es comparable o mayor que el radio de poro. Este mecanismo se presenta cuando las colisiones molécula-pared del poro son más frecuentes que las colisiones molécula-molécula. Para determinar dicha predominancia se emplea el número Knudsen ( $Kn$ ), el cual es calculado a partir de la ecuación (1-2), donde  $\lambda_m$  es el camino libre medio de la molécula y  $r_p$  el radio promedio del poro.

$$Kn = \frac{\lambda_m}{r_p} \tag{1-2}$$

Los gases que permean bajo el régimen Knudsen lo hacen 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. Cuando  $Kn > 1$ , se satisface la condición que las moléculas colisionen más a menudo con la pared del poro. Para el caso del flujo viscoso, donde el recorrido libre medio de las moléculas es del mismo orden o menor que el radio de poro, el número de Knudsen es menor que 1. Un aumento de la temperatura y/o disminución de la presión total favorecen la difusión Knudsen frente a la viscosa. La difusión viscosa se presenta cuando el camino libre medio de las moléculas es menor que el tamaño del poro. En este caso, las moléculas de gas pueden pasar fácilmente a través de la membrana sin ningún tipo de interacción con las paredes del poro. El flujo viscoso para un gas puro se puede describir mediante la ley de Hagen-Poiseuille.

**1.4.2. Mecanismos de transporte a través de membranas de zeolita**

Como se menciono anteriormente, el transporte de gases en membranas de zeolita puede describirse mediante dos contribuciones principales: *i)* flujo de gas a través de los poros de la zeolita, denominado flujo zeolítico o intracrystalino y *ii)* flujo de gas a través de los defectos de la membrana, denominado flujo no zeolítico o intercrystalino. En la Figura 1.5 se presenta esquemáticamente la contribución de ambos flujos.



**Figura 1.5.** Esquema de la contribución del flujo zeolítico y no zeolítico a través de membranas de zeolita.

**1.4.2.1 Flujo zeolítico o intracrystalino**

La transferencia de materia a través de los poros zeolíticos ocurre como una combinación de los mecanismos de adsorción y difusión; para representar este tipo de mecanismo la ecuación de Maxwell Stefan ha sido la más utilizada [50].

La fuerza impulsora que permite la difusión de las especies gaseosas en el material zeolítico es el gradiente de potencial químico, el cual está definido por la ecuación (1-3):

$$-\nabla_{T,p} \mu_i = -\frac{RT}{D_i} u \quad (1-3)$$

Donde:

$u$ : Velocidad de difusión del fluido en los cristales de zeolita.

$D_i$ : Difusividad de Maxwell-Stefan para el componente  $i$ .

El flujo a través de la membrana puede definirse según la ecuación (1-4), en la cual  $\rho$  es la densidad de la zeolita y  $q$  es la carga de la especie  $i$  en la zeolita. Reemplazando la ecuación (1-3) en la (1-4) y definiendo el parámetro  $\theta_i = q/q_s$  (fracción de carga del componente  $i$ ) se obtiene la ecuación (1-5).

$$N_{i,z} = -\rho q u \quad (1-4)$$

$$N_{i,z} = -\rho q_s D_i \frac{\theta_i}{RT} \nabla_{T,p} \mu_i \quad (1-5)$$

Definiendo el potencial químico como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(f_i) \quad (1-6)$$

Donde:

$N_{i,z}$ : Flujo zeolítico (molar) a través de la membrana [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]

$f_i$ : Fugacidad del componente  $i$ .

$\mu_i^0$ : Potencial químico a la temperatura de referencia.

Reescribiendo el segundo termino de la ecuación (1-5) y considerando que a bajas presiones, la fugacidad puede reemplazarse por la presión parcial del componente i:

$$\frac{1}{R T} \nabla_{T,p} \mu_i = \frac{1}{\theta_i} T(\theta_i) \nabla \theta_i \quad (1-7)$$

Donde:

$$T(\theta_i) = \theta_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial \theta_i} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln \theta_i} = \frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln \theta_i} = \frac{\partial \ln p_i}{\partial q_i} \quad (1-8)$$

$T(\theta_i)$  es el factor termodinámico de corrección y el flujo a través de la membrana puede ser escrito como:

$$N_{i,z} = -\rho q_s D_i T(\theta_i) \nabla \theta_i = -\rho D_i T(\theta_i) \nabla q_i \quad (1-9)$$

Relacionando el coeficiente de difusividad de Maxwell-Stefan con el coeficiente de Fick ( $D_f$ ) y considerando que su dependencia con la temperatura es de tipo Arrhenius:

$$D_f = D_i T(\theta_i) \quad (1-10)$$

$$D_i = D_{i,0} \exp \left[ \left( \frac{E_i^D}{R} \right) \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1-11)$$

donde  $D_{i,0}$  es la difusividad del componente i a la temperatura de referencia y  $E_i^D$  es la energía de activación de la difusión.

La cantidad adsorbida (carga) del componente i en el material zeolítico puede ser relacionada con la presión parcial del componente i por medio de un modelo isotérmico de adsorción. Empleando el modelo de Langmuir, debido a su simplicidad, esta dependencia con la presión puede expresarse como:

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (1-12)$$

El parámetro  $b_i$  es la constante de adsorción de Langmuir del componente  $i$ . Por otra parte, el factor de corrección termodinámico ( $T(\theta_i)$ ) puede ser calculado según la ecuación (1-13).

$$T(\theta_i) = \frac{\partial \ln P_i}{\partial \ln \theta_i} = \frac{1}{1 - \theta_i} \quad (1-13)$$

El parámetro  $b_i$  de la ecuación (1-12) es dependiente de la temperatura según la ecuación de Van't Hoff, en la cual  $b_{i,0}$  es la constante de adsorción de Langmuir a la temperatura de referencia. Mediante esta ecuación y a partir de datos experimentales de isotermas de adsorción se puede determinar el valor de  $\Delta H_i$  (calor de adsorción  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

$$b_i = b_{i,0} \exp \left[ \left( \frac{\Delta H_i}{R} \right) \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1-14)$$

Considerando las ecuaciones (1-10), (1-11), (1-12) y (1-13), y asumiendo un flujo unidimensional a través de la membrana, la ecuación (1-9) puede expresarse como:

$$N_{i,z} = -\rho q_s D_{i,0} \exp \left[ \left( \frac{E_i^D}{R} \right) \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \frac{1}{1 - \theta_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial X} \quad (1-15)$$

Mediante la integración de la ecuación (1-15) que describe el flujo zeolítico a través de la membrana y definiendo como límites, la carga del componente  $i$  del lado de la alimentación y el permeado se obtiene la siguiente solución analítica:

$$N_{i,z} = \frac{-\rho q_s D_{i,0}}{\Delta X} \exp \left[ \left( \frac{E_i^D}{R} \right) \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \ln \frac{1 + b_i P_{\text{permeado}}}{1 + b_i P_{\text{alimentación}}} \quad (1-16)$$

### 1.4.2.2. Flujo a través de los poros no zeolíticos o intercrystalino

Generalmente, las membranas de zeolita presentan defectos intercrystalinos que poseen un tamaño promedio de poro, mayor al diámetro de poro de la estructura zeolítica. El transporte de gas a través de estos poros no zeolíticos es gobernado por los mecanismos de flujo Knudsen y viscoso.

#### Flujo Knudsen

Considerando que el flujo se presenta unidimensionalmente, la contribución Knudsen a través de un medio poroso puede expresarse según la ecuación (1-17); en la cual el término  $D_{i,Kn}$  es la difusividad Knudsen y está descrita según la ecuación (1-18).

$$N_{i,K} = - \frac{1}{R T} D_{i,Kn} \frac{dP_i}{dx} \quad (1-17)$$

$$D_{i,Kn} = \frac{4}{3} k_0 \sqrt{\frac{8000 R T}{\pi M}} \quad (1-18)$$

En la ecuación (1-18),  $k_0$  es un parámetro estructural y  $M$  el peso molecular. Por lo tanto, asumiendo una geometría de poro cilíndrica, poros abiertos y no interconectados, esta ecuación puede expresarse como:

$$D_{i,Kn} = \frac{2}{3} r_i \sqrt{\frac{8000 R T}{\pi M}} \quad (1-19)$$

Donde,  $r_i$  corresponde al tamaño promedio de los poros no zeolíticos. Reemplazando la ecuación (1-19) en (1-17) e integrando sobre el espesor de la membrana se obtiene la expresión:

$$N_{i,k} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\Delta X} 97 r_i \sqrt{\frac{T}{M} \frac{\Delta P_i}{R T}} \quad (1-20)$$

### Flujo viscoso

La ecuación (1-21) describe la contribución del flujo viscoso a través de la membrana (considerando flujo unidimensional). En esta,  $B_0$  representa la constante de permeabilidad,  $\nu$  es la viscosidad del gas, y  $P$  corresponde a la presión media entre la alimentación y el permeado. Asumiendo poros cilíndricos y no interconectados, la constante de permeabilidad ( $B_0$ ) puede ser definida según la ecuación (1-22).

$$N_{i,v} = - \frac{1}{R T} \frac{B_0 P}{\nu} \frac{dP}{dx} \quad (1-21)$$

$$B_0 = \frac{r_i^2}{8} \quad (1-22)$$

Reemplazando la ecuación (1-22) en la (1-21) e integrando se obtiene la siguiente solución que describe el flujo viscoso a través de la membrana:

$$N_{i,v} = \frac{1}{\Delta X} \frac{r_i^2 P_m}{8 \nu} \frac{\Delta P}{R T} \quad (1-23)$$

#### **1.4.3. Membranas de zeolita NaA**

Esta es una de las zeolitas más estudiada a lo largo de la historia. En la bibliografía se han reportado varios procedimientos para la síntesis de membranas de zeolita NaA, en los cuales se estudió la influencia de las fuentes de Si y Al utilizadas, el tipo de calentamiento empleado para la obtención de películas homogéneas, con buen intercrecimiento y libres de defectos [51-56]. Los soportes

más utilizados para la síntesis de estas membranas son los de alúmina: Sin embargo, se encuentran pocos trabajos que estudian soportes de acero inoxidable poroso [57]. Por otro lado, la síntesis de zeolita NaA no requiere de agentes estructurantes y sumado a su pequeño tamaño de poro (0,41 nm) se presenta como una alternativa promisoría para la separación de H<sub>2</sub> de otros gases tales como el CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>. Sin embargo, los FS reportados hasta ahora no son lo suficientemente buenos y es de interés seguir desarrollando membranas de esta zeolita que posean mejores propiedades permo-selectivas. Autores como Caro y colaboradores [57-59] han reportado FS de mezcla mayores a los coeficientes de Knudsen (definidos como la raíz cuadrada de la relación de los pesos moleculares de los gases evaluados) para membranas de zeolita NaA con soportes de  $\alpha$ -alúmina sintetizadas a partir de una solución de síntesis clara. También han propuesto un método efectivo para modificar tanto el soporte como cada capa de zeolita obtenida, mejorando la adhesión soporte-zeolita y capa-capa de zeolita. La evaluación de las membranas la realizaron a 373 K y 100 kPa de diferencia de presión, reportando FS ideales de 12,5; 8,6; 6,5; y 19,3 para mezclas de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, respectivamente.

Breytenbach [60] reporta la síntesis de dos tipos de membranas soportadas en tubos de alúmina: Una compuesta por una película semicristalina de zeolita NaA y otra de alta cristalinidad. Los autores concluyen que la membrana semicristalina es la más adecuada para obtener FS altos, puesto que el material amorfo presente en ella es el encargado de “cubrir” los defectos intercrystalinos al expandirse con el aumento de la temperatura; por otro lado, la membrana altamente cristalina mostró una mayor cantidad de dichos defectos y es por esta razón que derivó en bajos FS. En cuanto a la temperatura, a diferencia de Caro [57-59], Breytenbach [60] reporta los mejores FS a 307 K y a 380 K obtienen FS menores que los respectivos coeficientes de Knudsen. También se encuentran algunos trabajos que mediante mediciones de perporosimetría, determinan el tamaño y la cantidad de defectos presente en las membranas, analizando además el tipo de mecanismo de difusión que gobierna el proceso de separación [61-63].

La síntesis de membranas de zeolita NaA involucra diferentes variables y se debe ser cuidadoso en la selección de las materias primas y su preparación para obtener membranas con buenas propiedades permo-selectivas. La fuente de silicio

puede influenciar las propiedades de las zeolitas y por lo tanto las características de las membranas obtenidas. Las fuentes más empleadas han sido la *fumed* sílice, TEOS, TMOS y suspensiones de sílice coloidal. Una alternativa interesante desde el punto de vista regional y ambiental es emplear sílice obtenida a partir del quemado de las cáscaras de arroz, las cuales poseen cerca de un 90 % de SiO<sub>2</sub> y mediante un tratamiento de extracción adecuado puede lograrse sílice de alta pureza y tamaño de partícula nanométrico.

### 1.5. CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN ZEOLITA NaA Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DEL GAS DE AGUA

Los metales nobles soportados sobre zeolita han sido ampliamente utilizados como catalizadores en la industria petroquímica. Las propiedades catalíticas más interesantes de las zeolitas son la estructura del poro y el tamaño del cristal. La estructura de poro uniforme de las zeolitas previene el sinterizado de las partículas metálicas atrapándolas en el interior del poro. Los sitios activos de metal son accesibles solamente por las moléculas que tienen diámetros lo suficientemente pequeños como para difundir en los poros de la zeolita, mientras que las moléculas más grandes son excluidas. La propiedad de tamizado molecular de catalizadores metálicos soportados con zeolita los convierte en excelentes candidatos para la catálisis con selectividad [64]. Los catalizadores soportados en zeolitas han sido ampliamente empleados en procesos de craqueo hace varios años. Utilizando la zeolita USY con un tamaño de cristal nanométrico (~300 nm) en el craqueo catalítico de *gasoil*, Cambor et al [65] encontraron que estos producían más gasolina y diesel (menos coke) que cuando se empleaban cristales de mayor tamaño (~1 μm). En el proceso de hidrodesparafinado del *gasoil* empleando un catalizador Ni/H-ZSM-5-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se reportó una actividad similar, al disminuir el tamaño del cristal de 500 a 20 nm disminuyó la temperatura requerida para lograr el mismo punto de fluidez [66].

En esta Tesis se planteó el desarrollo de catalizadores Pt/NaA para ser evaluados en la reacción del gas de agua. Esta reacción industrialmente es

utilizada para aumentar la concentración de  $H_2$  en las corrientes gaseosas producidas en la gasificación de carbón o en el reformado con vapor de hidrocarburos. Para obtener la conversión completa del CO esta se lleva a cabo en dos etapas; una a alta temperatura (623-723 K) donde se obtienen conversiones cercanas al 97 %; y otra de baja temperatura (423-473 K) donde se completa la conversión de CO empleando catalizadores de Cu [67,68]. Actualmente se han realizado investigaciones para desarrollar sistemas catalíticos basados en metales nobles que puedan ser aplicados a bajas temperaturas. Los catalizadores más investigados han sido los de Pt, Rh, Ru, Au y Pd soportados en óxidos parcialmente reducibles como los de  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y óxidos mixtos; los cuales han mostrado ser activos en un rango de temperatura de 523-673 K. Debido a propiedades como la alta resistencia térmica y química, así como la facilidad de incorporación de la fase activa mediante diferentes métodos (intercambio iónico, encapsulado, impregnación) las zeolitas son soportes de interés para ser empleados en esta reacción. El encapsulado de metales nobles dentro de los poros de zeolitas es un método prometedor para la preparación de catalizadores con tamaño de partícula uniforme, además esta técnica previene el sinterizado de la fase metálica durante el tratamiento térmico o el posible envenenamiento del catalizador en el proceso de reacción [69,70].

La zeolita NaA puede ser sencillamente modificada mediante intercambio iónico con soluciones acuosas. Debido a su bajo costo y elevada estabilidad térmica esta zeolita tiene aplicaciones potenciales en la separación y catálisis selectiva [64,71]. Sin embargo, aunque el intercambio iónico ha mostrado ser eficaz para la incorporación de metales activos en zeolita de poros grandes como la NaY y MOR, este procedimiento es limitado para insertar precursores metálicos en zeolitas con estructura de poro pequeños como la NaA. Por esta razón, se ha estudiado la incorporación de metales activos durante el proceso de síntesis de la zeolita [64,72,73]. En la presente Tesis se realizó una comparación entre ambos métodos de incorporación de la fase activa a partir del análisis de las propiedades catalíticas y la caracterización de los catalizadores obtenidos.

### **Reactores de membranas compuestas de zeolitas**

Con el creciente interés en la utilización del H<sub>2</sub> como un portador de energía limpio, en los últimos años también se ha incrementado la investigación en reactores de membrana (RMs) que sean altamente eficientes. La tecnología de los RMs está en sintonía con los requerimientos denominados *intensificación de procesos* porque estas permiten mejoras en la fabricación de los equipos, disminuyendo la relación tamaño de equipo/capacidad de producción, el consumo de energía y la producción de desechos, mostrando ser una solución técnica sustentable y económica. Un reactor de membrana es un dispositivo que aprovecha las ventajas de separación de una membrana para modificar selectivamente la concentración de un producto (comúnmente) o reactivo dentro de un medio de reacción. Teniendo en cuenta esta definición, el empleo de membranas de zeolita NaA en los RMs permitirían la separación del hidrógeno en una sola etapa. Diferentes tipos de reactores de membrana para la producción de H<sub>2</sub> han sido propuestos en la literatura, estos incluyen desde los reactores de lecho fijo (PBMR) hasta configuraciones más complejas como los de lecho fluidizado (FBMR) o micro-reactores (MMR), especialmente porque en estas configuraciones de reactores se pueden obtener menores limitaciones de transferencia de masa. Los RMs de lecho fijo ha sido la configuración más aplicada para la producción de H<sub>2</sub>. En estos, el catalizador está confinado y dispuesto de tal forma que quede en contacto directo con la membrana selectiva; la geometría tubular es la más utilizada y el catalizador puede estar del lado interior o exterior de la membrana tubular [1].

La reacción de gas de agua a alta temperatura utilizando RMs [74-77] ha sido estudiada en reactores donde el lecho catalítico se encuentra empacado del lado de retenido. Pocos trabajos reportan la utilización de membranas zeolíticas en RMS. Las membranas de zeolita más estudiadas en los RMs es la MFI. Smirniotis y colaboradores [76] utilizaron una membrana de zeolita MFI modificada pos-síntesis en la reacción de desplazamiento del gas de agua a altas temperaturas, reportando un incremento en la conversión de CO de alrededor del 20 % comparado con el reactor de lecho fijo tradicional; mientras que Xu y

colaboradores [75] reportaron un aumento en la conversión cercano al 15 % para la misma reacción a bajas temperaturas empleando también una membrana MFI modificada. Lin y colaboradores [77] estudiaron una membrana bi-capa de zeolita ZSM-5/Silicalita reportando un incremento en la conversión de CO cercano al 10 %. Sin embargo, en la literatura no se encuentran trabajos que reporten el empleo de membranas de zeolita NaA en este tipo de reactores, las cuales presentan como ventaja su menor tamaño de poro y su capacidad de operar a bajas temperaturas.

Otra alternativa es el empleo de membranas catalíticas en las cuales el catalizador puede estar soportado o formar parte de la película selectiva permitiendo una remoción de hidrógeno más rápida y efectiva desde la zona de reacción. En ambos casos se requiere de catalizadores activos a temperaturas bajas, menores a 523 K.

## 1.6. OBJETIVOS

A raíz del incremento en el desarrollo de nuevos procesos para producir  $H_2$ , surge a la vez la necesidad de desarrollar procesos de purificación para que este pueda ser aplicado como reactivo en diferentes procesos productivos o en celdas de combustible ( $H_2$  con elevada pureza). La opción de recuperación del hidrógeno a través de membranas puede ahorrar un 30 % del costo en comparación a la convencional. Estos sistemas ofrecen diversas alternativas de optimización teniendo en cuenta la recuperación y la eficiencia energética. Dentro de los procesos que involucran membranas, las compuestas en base a Pd o sus aleaciones presentan un 100 % de selectividad al  $H_2$ . Así, un módulo de membrana produce una corriente de permeado con  $H_2$  de alta pureza y una corriente de retenido rica en  $CO_2$ . Además, dependiendo de los valores de recuperación de  $H_2$  en este módulo, la corriente de retenido puede alcanzar composiciones de  $H_2$  que varían entre el 10-30 %. De este modo, una unidad de separación adicional es necesaria con el fin de extraer el  $CO_2$  para su captura y recuperar energía con el  $H_2$  y  $CO$ .

La recuperación de  $H_2$  en conjunto con la captura de  $CO_2$  conlleva varios desafíos; entre ellos, buscar el proceso más adecuado para lograr una separación óptima pero a la vez lograr un proceso integrado en sintonía con el concepto de intensificación de procesos. Los procesos de separación con membranas compuestas de zeolitas tienen un enorme potencial para cumplir tal rol y; además, proveen mayores perspectivas para la intensificación y el escalado. Con respecto a la zeolita NaA, son muchas las investigaciones realizadas con relación a su síntesis, sin embargo su mayor aplicación ha estado basada en operaciones de pervaporación. Por otro lado, en los trabajos en los que las membranas compuestas de zeolita NaA fueron aplicadas como tamiz molecular para la purificación de  $H_2$ , los factores de separación reportados hasta el momento no son lo suficientemente altos, incluso muchos son menores que el coeficiente Knudsen.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo principal de la esta Tesis es sintetizar mediante el método de crecimiento secundario membranas compuestas de zeolita NaA soportadas en discos o tubos de acero inoxidable poroso 316L para la purificación de hidrógeno a bajas temperaturas. En particular, perfeccionar

métodos alternativos que sean más económicos y reproducibles, los cuales permitan obtener membranas selectivas, con buenos flujos de permeación y estables térmicamente. La utilización de soportes de acero inoxidable proporciona una mayor resistencia mecánica y una fácil adaptación a los módulos de permeación, comparándolos con los soportes de alúmina (comúnmente utilizados) que presentan una baja resistencia mecánica.

Por otro lado, mediante el agregado de Pt a través de intercambio iónico o encapsulado soportado en zeolita NaA (polvos) se propone desarrollar catalizadores para ser evaluados en la reacción del gas de agua.

### **1.6.1. Objetivos específicos**

- **Optimizar las condiciones de síntesis de la zeolita NaA en polvo.** Inicialmente se determinarán las mejores condiciones de temperatura, tiempo de síntesis, agitación, tiempo de envejecimiento y fuente de silicio; requeridas para la obtención de la zeolita NaA pura en polvo y analizar el efecto de cada una de estas variables en la morfología de los cristales obtenidos.
- **Sintetizar películas zeolíticas en soportes de acero inoxidable porosos con dos geometrías diferentes: tubulares y planos.** Luego de haber determinado las mejores condiciones de síntesis en los polvos, éstas serán empleadas en la deposición de la película de zeolita NaA mediante el método de crecimiento secundario. Evaluar la morfología y calidad de las membranas mediante diferentes técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de rayos X, Espectroscopia de Rayos X Dispersiva en Energía, entre otras.
- **Evaluar las propiedades permo-selectivas de las membranas sintetizadas,** en función de la temperatura y la diferencia de presión a través de la membrana. **Determinar los factores de separación ideales** a partir de las mediciones de permeación de gases puros ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ) y los factores de separación para mezclas binarias  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CH_4$ .

- **Obtener y caracterizar catalizadores Pt/NaA** a partir de métodos como el intercambio iónico y el encapsulado. Para la incorporación de Pt en polvos de zeolita NaA, se optimizarán las condiciones de intercambio y síntesis (temperatura, concentraciones y tiempos). **Evaluar la actividad de los catalizadores** en la reacción del gas de agua a diferentes temperaturas.

## 1.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P., van Sint Annaland, M. (2013). Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 92, 40-66.
- [2] Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., Schäfer, R. (2000). Zeolite membranes-state of their development and perspective. *Microporous and mesoporous materials*, 38(1), 3-24.
- [3] Michalkiewicz, B., Koren, Z. C. (2015). Zeolite membranes for hydrogen production from natural gas: state of the art. *Journal of Porous Materials*, 22(3), 635-646.
- [4] Ávila-Neto, C. N., Dantas, S. C., Silva, F. A., Franco, T. V., Romanielo, L. L., Hori, C. E., Assis, A. J. (2009). Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1(6), 205-215.
- [5] Da Silva, A. L., Müller, I. L. (2011). Towards H<sub>2</sub>-rich gas production from unmixed steam reforming of methane: Thermodynamic modeling. *Journal of Power Sources*, 196(20), 8568-8582.
- [6] Coronel, L., Múnera, J. F., Tarditi, A. M., Moreno, M. S., Cornaglia, L. M. (2014). Hydrogen production by ethanol steam reforming over Rh nanoparticles supported on lanthana/silica systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 254-266.
- [7] U.S. Department of Energy: [www.eere.energy.gov](http://www.eere.energy.gov).
- [8] Kozhukharov, V., Machkova, M., Brashkova, N. (1999). Dense ceramic membranes: A review of the state of the art. *BOLETIN-SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO*, 38, 5-14.
- [9] Uemiya, S. (1999). State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation. *Separation and purification Methods*, 28(1), 51-85.

- [10] Lin, Y. M., Rei, M. H. (2001). Separation of hydrogen from the gas mixture out of catalytic reformer by using supported palladium membrane. *Separation and Purification Technology*, 25(1), 87-95.
- [11] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
- [12] Pera Titus, M. (2006). Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures.
- [13] Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001). Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. *Byrappa, M. Yoshimura-Noyes Publications, Park Ridge, NJ*.
- [14] Rabenau, A. (1985). The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026-1040.
- [15] Yu, J. (2007). Chapter 3: Synthesis of zeolites. En Cejka, J., Van Bekkum, H., Corma, A., Schueth, F. *Introduction to Zeolite Science and Practice* (pp. 40-59). Amsterdam: Elsevier.
- [16] Kühl, G. (1998). Source materials for zeolite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(4-6), 515-516.
- [17] Zhang, X., Tang, D., Jiang, G. (2013). Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. *Advanced Powder Technology*, 24(3), 689-696.
- [18] Lu, B., Tsuda, T., Sasaki, H., Oumi, Y., Itabashi, K., Teranishi, T., Sano, T. (2004). Effect of aluminum source on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite in fluoride medium, and its thermal stability. *Chemistry of materials*, 16(2), 286-291.
- [19] Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J., Valencia, S. (2004). Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature*, 431(7006), 287-290.

- [20] Kacirek, H., Lechert, H. (1976). Rates of crystallization and a model for the growth of sodium-Y zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(12), 1291-1296.
- [21] Ciric, J. (1968). Kinetics of zeolite A crystallization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28(2), 315-324.
- [22] Feoktistova, N. N., Zhdanov, S. P., Lutz, W., Büllow, M. (1989). On the kinetics of crystallization of silicalite I. *Zeolites*, 9(2), 136-139.
- [23] Cundy, C. S., Lowe, B. M., Sinclair, D. M. (1993). Crystallisation of zeolitic molecular sieves: direct measurements of the growth behaviour of single crystals as a function of synthesis conditions. *Faraday discussions*, 95, 235-252.
- [24] Davis, M. E., Lobo, R. F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756-768.
- [25] Zhdanov, S.P., Samulevich, N.N.( 1980). In Proc. 5th Int. Conf. Zeolite, L.V.C. Rees (Eds.), Heyden, London, , p. 75.
- [26] Bronić, J., Subotić, B., Smit, I., Despotović, L. J. A. (1988). Influence of gel ageing on zeolite nucleation processes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37, 107-114.
- [27] Twomey, T. A. M., Mackay, M., Kuipers, H. P. C. E., Thompson, R. W. (1994). In situ observation of silicalite nucleation and growth: A light-scattering study. *Zeolites*, 14(3), 162-168.
- [28] Di Renzo, F. (1998). Zeolites as tailor-made catalysts: control of the crystal size. *Catalysis today*, 41(1), 37-40.
- [29] Dixon, A. G., Thompson, R. W. (1986). Prediction of the zeolite crystal size distribution in batchwise hydrothermal synthesis. *Zeolites*, 6(3), 154-160.
- [30] Mintova, S. Ng, E. P. (2013). 5-10: Zeolite nanoparticles. In Comprehensive Inorganic Chemistry II 2<sup>nd</sup> edition, 285-302. *Volume 5: Porous Materials and Nanomaterials*.

- [31] Yu, M., Noble, R. D., Falconer, J. L. (2011). Zeolite membranes: microstructure characterization and permeation mechanisms. *Accounts of chemical research*, 44(11), 1196-1206.
- [32] Dong, X., Wang, H., Rui, Z., Lin, Y. S. (2015). Tubular dual-layer MFI zeolite membrane reactor for hydrogen production via the WGS reaction: Experimental and modeling studies. *Chemical Engineering Journal*, 268, 219-229.
- [33] Huang, A., Wang, N., Caro, J. (2012). Stepwise synthesis of sandwich-structured composite zeolite membranes with enhanced separation selectivity. *Chemical Communications*, 48(29), 3542-3544.
- [34] Lovallo, M. C., Tsapatsis, M. (1996). Preferentially oriented submicron silicalite membranes. *AIChE journal*, 42(11), 3020-3029.
- [35] Lai, R., Gavalas, G. R. (2000). ZSM-5 membrane synthesis with organic-free mixtures. *Microporous and mesoporous materials*, 38(2), 239-245.
- [36] Karimi, S., Korelskiy, D., Yu, L., Mouzon, J., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., Hedlund, J. (2015). A simple method for blocking defects in zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 489, 270-274.
- [37] Hong, Z., Zhang, C., Gu, X., Jin, W., Xu, N. (2011). A simple method for healing nonzeolitic pores of MFI membranes by hydrolysis of silanes. *Journal of membrane science*, 366(1), 427-435.
- [38] Hong, M., Li, S., Falconer, J. L., Noble, R. D. (2008). Hydrogen purification using a SAPO-34 membrane. *Journal of Membrane Science*, 307(2), 277-283.
- [39] Poshusta, J. C., Tuan, V. A., Pape, E. A., Noble, R. D., Falconer, J. L. (2000). Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membranes. *AIChE Journal*, 46(4), 779-789.
- [40] Poshusta, J. C., Tuan, V. A., Falconer, J. L., Noble, R. D. (1998). Synthesis and permeation properties of SAPO-34 tubular membranes. *Industrial and engineering chemistry research*, 37(10), 3924-3929.

- [41] Lixiong, Z., Mengdong, J., Enze, M. (1997). Synthesis of SAPO-34/ceramic composite membranes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105, 2211-2216.
- [42] Zhang, Y., Avila, A. M., Tokay, B., Funke, H. H., Falconer, J. L., Noble, R. D. (2010). Blocking defects in SAPO-34 membranes with cyclodextrin. *Journal of Membrane Science*, 358(1), 7-12.
- [43] Maghsoudi, H. (2016). Defects of zeolite membranes: Characterization, modification and post-treatment techniques. *Separation and Purification Reviews*, 45(3), 169-192.
- [44] Kärger, J., Pfeifer, H. N. M. R. (1987). NMR self-diffusion studies in zeolite science and technology. *Zeolites*, 7(2), 90-107.
- [45] Vasenkov, S., Böhlmann, W., Galvosas, P., Geier, O., Liu, H., Kärger, J. (2001). PFG NMR study of diffusion in MFI-type zeolites: Evidence of the existence of intracrystalline transport barriers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(25), 5922-5927.
- [46] Millot, B., Méthivier, A., Jobic, H., Moueddeb, H., Bée, M. (1999). Diffusion of isobutane in ZSM-5 zeolite: a comparison of quasi-elastic neutron scattering and supported membrane results. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(7), 1096-1101.
- [47] Takaba, H., Yamamoto, A., Nakao, S. I. (2006). Modeling of methane permeation through a defective region in MFI-type zeolite membranes. *Desalination*, 192(1), 82-90.
- [48] Ockwig, N. W., Nenoff, T. M. (2007). Chemistry of hydrogen separation membranes. *Chemicals. Reviews*, 107, 4078-4110.
- [49] Dong, J., Lin, Y. S., Kanezashi, M., Tang, Z. (2008). Microporous inorganic membranes for high temperature hydrogen purification. *Journal of Applied Physics*, 104(12), 13.
- [50] Krishna, R., Baur, R. (2003). Modelling issues in zeolite based separation processes. *Separation and Purification Technology*, 33(3), 213-254.

- [51] Ge, Q., Shao, J., Wang, Z., Yan, Y. (2012). Effects of the synthesis hydrogel on the formation of zeolite LTA membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 303-310.
- [52] Sharma, P., Yeo, J. G., Kim, D. K., Cho, C. H. (2012). Organic additive free synthesis of mesoporous naocrystalline NaA zeolite using high concentration inorganic precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 22(7), 2838-2843.
- [53] Xu, X., Bao, Y., Song, C., Yang, W., Liu, J., Lin, L. (2005). Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membrane. *Journal of membrane science*, 249(1), 51-64.
- [54] Xu, X., Yang, W., Liu, J., Lin, L. (2000). Synthesis of a high-permeance NaA zeolite membrane by microwave heating. *Advanced Materials*, 12(3), 195-198.
- [55] Xu, X., Yang, W., Liu, J., Lin, L. (2001). Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating. *Separation and Purification Technology*, 25(1), 241-249.
- [56] Ismail, A. A., Mohamed, R. M., Ibrahim, I. A., Kini, G., Koopman, B. (2010). Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1), 80-87.
- [57] Huang, A., Liu, Q., Wang, N., Tong, X., Huang, B., Wang, M., Caro, J. (2013). Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. *Journal of membrane science*, 437, 57-64.
- [58] Huang, A., Liang, F., Steinbach, F., Caro, J. (2010). Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Journal of membrane science*, 350, 5-9.
- [59] Huang, A., Wang, N., Caro, J. (2012). Synthesis of multi-layer zeolite LTA membranes with enhanced gas separation performance by using 3-aminopropyltriethoxysilane as interlayer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 294-301.

- [60] Zah, J., Krieg, H.M., Breytenbach, J.C. (2007). Single gas permeation through compositionally different zeolite NaA membranes: Observations on the intercrystalline porosity in an unconventional, semicrystalline layer. *Journal of membrane science*, 287, 300-310.
- [61] Sorenson, S.G., Payzant, E.A., Gibbons, W.T., Soydas, B., Kitac, H., Noble, R.D., Falconer, J.L. (2011). Influence of zeolite crystal expansion/contraction on NaA zeolite membrane separations. *Journal of membrane science*, 366, 413-420.
- [62] Hedlund, J., Korelskiy, D., Sandström, L., Lindmark, J. (2009). Permporometry analysis of zeolite membranes. *Journal of membrane science*, 345, 276-287.
- [63] Sorenson, S.G., Payzant, E.A., Noble, R.D., Falconer, J.L. (2010) Influence of crystal expansion/contraction on zeolite membrane permeation. *Journal of membrane science*, 357, 98-104.
- [64] Yang, H., Chen, H., Du, H., Hawkins, R., Craig, F., Ring, Z., Mikula, R. (2009). Incorporating platinum precursors into a NaA-zeolite synthesis mixture promoting the formation of nanosized zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1), 33-40.
- [65] Cambor, M. A., Corma, A., Martinez, A., Mocholi, F. A., Pariente, J. P. (1989). Catalytic cracking of gasoil: Benefits in activity and selectivity of small Y zeolite crystallites stabilized by a higher silicon-to-aluminium ratio by synthesis. *Applied Catalysis*, 55(1), 65-74.
- [66] R.L. Corring, Catalytic Hydrodewaxing, US Patent, 3968,024, 1976.
- [67] Cornaglia, L., Múnera, J., Lombardo, E. (2015). Recent advances in catalysts, palladium alloys and high temperature WGS membrane reactors A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 3423-3437.
- [68] Reddy, G.K., Smirniotis, P.G. (2015). Water gas shift reaction - *Research Developments and applications* (pp. 58-69). Elsevier.
- [69] Sachtler, W. M. (1993). Metal clusters in zeolites: an intriguing class of catalysts. *Accounts of Chemical Research*, 26 (7), pp 383-387.

[70] Sachtler, W. M., Zhang, Z. (1993). Zeolite-supported transition metal catalysts. *Advances in catalysis*, 39, 129-220.

[71] Izumi, J., Suzuki, M. (2001). Oxygen selectivity on partially K exchanged Na-A type zeolite at low temperature. *Adsorption*, 7(1), 27-39.

[72] Wu, Z., Goel, S., Choi, M., Iglesia, E. (2014). Hydrothermal synthesis of LTA-encapsulated metal clusters and consequences for catalyst stability, reactivity, and selectivity. *Journal of Catalysis*, 311, 458-468.

[73] Farrusseng, D., Tuel, A. (2016). Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 3933-3949.

[74] Cornaglia, C.A., Adrover, M.E., Múnera, J.F., Pedernera, M.N., Borio, D.O., Lombardo, E.A. (2013). Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using noble metals supported on La-Si oxides. Heterogeneous modeling for the water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10485-10493.

[75] Zhang, Y., Wu, Z., Hong, Z., Gu, X., Xu, N. (2012). Hydrogen-selective zeolite membrane reactor for low temperature water gas shift reaction. *Chemical engineering journal*, 197, 314-321.

[76] Tang, Z., Kim, S-J., Reddy, G.K., Dong, J., Smirniotis, P. (2010). Modified zeolite membrane reactor for high temperature water gas shift reaction. *Journal of membrane science*, 354, 114-122.

[77] Dong, X., Wang, H., Rui, Z., Lin, Y.S. (2015). Tubular dual-layer MFI zeolite membrane reactor for hydrogen production via the WGS reaction: Experimental and modeling studies. *Chemical engineering journal*, 268 219-229.



# CAPÍTULO 2



*Metodología experimental*



## 2.1. RESUMEN

En este Capítulo se detalla el conjunto de materiales, reactivos químicos, equipos de permeación, reacción y caracterización empleados durante el desarrollo de esta Tesis. Se presenta brevemente el fundamento de operación de cada una de las técnicas de caracterización empleadas, la descripción del equipo utilizado, la forma en que se procesan los datos y los parámetros experimentales empleados. También se describe en forma detallada los equipos utilizados para las experiencias de permeación de gases puros y de mezcla; así como el equipo de reacción utilizado en la reacción del de agua. Se presentan en forma general los procedimientos experimentales realizados para las síntesis de polvos de zeolita NaA y las membranas así como de los catalizadores preparados; en los Capítulos siguientes se detallará con precisión cada procedimiento realizado.

## 2.2. SÍNTESIS DE ZEOLITA NaA EN POLVO

Se sintetizaron hidrotérmicamente polvos de zeolita NaA a partir de un gel de síntesis concentrado y una solución clara. Se determinaron las condiciones óptimas de síntesis evaluando el efecto de cada variable sobre el producto final obtenido. Para el caso de gel concentrado se estudiaron variables como la temperatura de síntesis, el tiempo de síntesis y la fuente de silicio empleada (Aerosil 200<sup>®</sup> o SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz). En la síntesis llevada a cabo a partir de una solución clara se evaluó el efecto del tiempo de envejecimiento de la solución, el tiempo y la temperatura de síntesis y la fuente de silicio utilizada (Aerosil 200<sup>®</sup> o Ludox AS40<sup>®</sup>). A continuación se describen los materiales utilizados en la síntesis:

### **MATERIALES: Reactivos utilizados para la síntesis**

#### **Fuente de silicio:**

- Fumed Sílice (Aerosil 200<sup>®</sup>)
- Sílice coloidal (Ludox AS40<sup>®</sup> Sigma Aldrich)
- SiO<sub>2</sub> (Extraído de cáscaras de arroz)

#### **Fuente de aluminio:**

- Aluminato de sodio (Riedel-de Haën)

#### **Agente mineralizante:**

- Hidróxido de sodio (Cicarelli)

### **2.2.1. Síntesis a partir de un gel concentrado**

La síntesis se realizó en un recipiente de polipropileno con tapa roscada sumergido en un baño térmico calentado por un plato calefactor. La composición molar del gel de síntesis empleada fue de 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :3,5  $\text{SiO}_2$ :8,4  $\text{Na}_2\text{O}$ :268  $\text{H}_2\text{O}$  [1]. Se preparó una solución de aluminato disolviendo 3,85 g de NaOH y 3,03 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  en 60 mL de agua desionizada. La suspensión de sílice se preparó disolviendo 1,78 g de la fuente de silicio en 26,7 mL de agua desionizada.

Los precursores de aluminato y silicato se sumergieron en el baño térmico en recipientes separados y se agitaron durante 15 minutos. Luego, la solución de aluminato fue adicionada a la suspensión de sílice obteniéndose un gel de síntesis con la composición molar deseada. La síntesis transcurrió bajo agitación y temperatura constante. El polvo resultante fue filtrado y lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada repetidas veces hasta pH neutro.

### **2.2.2. Síntesis a partir de una solución clara**

Se prepararon por separado dos soluciones precursoras: una de aluminato y otra de silicato. La solución de aluminato se preparó disolviendo 21,77 g de NaOH y 0,91 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  en 50,00 mL de agua desionizada. Para la solución de sílice se disolvieron 1,67 g de la fuente de silicio en 50,00 mL de agua desionizada. Se homogenizaron las dos soluciones por separado en un baño térmico calentado previamente a la temperatura de síntesis. Luego, la solución de aluminato fue adicionada lentamente a la de silicato; obteniéndose una solución clara con una composición molar de 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :5  $\text{SiO}_2$ :50  $\text{Na}_2\text{O}$ :1000  $\text{H}_2\text{O}$  [2]. Se estudiaron variables tales como: la temperatura de síntesis, el tiempo de envejecimiento de la solución de síntesis, el tiempo de síntesis y la fuente de silicio. Por otro lado, se

comparó el efecto de realizar la síntesis en un recipiente de polipropileno como en el gel concentrado o el empleo de un autoclave de teflón durante el tiempo de síntesis.

### 2.3. SÍNTESIS DE MEMBRANAS DE ZEOLITA NaA

Se sintetizaron membranas compuestas de zeolita NaA mediante el método de crecimiento secundario. Este método involucra dos etapas: primero, la siembra del soporte con núcleos o semillas (cristales de zeolita NaA de tamaño nanométrico) y segundo, el crecimiento in-situ de la película mediante síntesis hidrotérmica sumergiendo el soporte sembrado en el gel o solución clara de síntesis para obtener finalmente la membrana compuesta de zeolita NaA. A continuación se detallan todos los materiales y reactivos empleados.

#### **Materiales: Soportes Metálicos**

Se utilizaron soportes porosos de acero inoxidable 316L de dos geometrías: discos y tubulares. En el caso de los discos se sintetizó la membrana de zeolita sobre una de las caras, éstos fueron soportados en un dispositivo de teflón y dispuestos horizontalmente en el gel o solución clara de síntesis. Las membranas tubulares se sintetizaron depositando la película de zeolita NaA sobre la superficie externa del soporte y éstos fueron dispuestos verticalmente en el gel o solución clara de síntesis. Los soportes fueron adquiridos en *Mott Metalurgical* y presentan las siguientes características:

- **DISCOS:** Diámetro de 12,7 mm y un espesor de 1 mm. Tamaño de poro promedio de 2  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de retención de 0,2  $\mu\text{m}$ .

- **TUBULARES:** Diámetro externo e interno de 10 mm y 7 mm, respectivamente. 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 de un disco realizado por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y en forma comparativa se muestran las especificaciones del proveedor. Puede observarse que los valores medidos se corresponden con estos últimos. Se observó una diferencia considerable para el caso del Ni y el Si; sin embargo, es importante tener en cuenta que los resultados obtenidos por este método son semi-cuantitativos.

**Tabla 2.1.** Composición química porcentual de soportes (discos) de acero inoxidable.

	Composición %					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C
<i>Mott Metalurgical</i>	65,97	18,00	13,00	2,00	1,00	0,03
FRX	66,09	18,38	9,90	2,70	0,58	-

### 2.3.1 Acondicionamiento de los soportes

Previo a la síntesis de la película de zeolita los soportes fueron lavados en un baño ultrasónico con una solución básica a 333 K durante 30 minutos para remover contaminantes orgánicos y suciedad. Luego, fueron enjuagados varias veces con agua desionizada hasta obtener un pH neutro, seguido de un enjuague final en alcohol isopropílico por 15 minutos. Finalmente, se secaron en estufa a 353 K por 3 horas y luego calcinados a 773 K por 12 horas. La calcinación se realizó

con el objetivo de generar óxidos en la superficie del soporte que provean una mayor rugosidad para que la adhesión de la película de zeolita NaA al soporte sea mejor. En el caso de los soportes tubulares, antes de ser utilizados estos fueron cortados en segmentos de 3 cm de largo. Cada una de estas piezas fue soldada en uno de sus extremos a un tapón de acero inoxidable no poroso y en el otro a un caño de ¼" de acero inoxidable no poroso; lo anterior con el objetivo de conectar la membrana al equipo de permeación. En la Figura 2.1 se muestran las imágenes de los soportes planos y los tubulares soldados antes y después del tratamiento.



**Figura 2.1.** Soportes planos y tubulares antes y después de acondicionamiento.

### **2.3.2. Funcionalización de los soportes con APTES**

Con el objetivo de mejorar la adhesión y anclaje de la película de zeolita NaA al soporte se realizó un tratamiento adicional al soporte. Los soportes fueron funcionalizados con grupos silanoles empleando el agente ligante 3-aminopropiltriétoxilano (APTES), este tratamiento se llevó a cabo sumergiendo el soporte en forma vertical (tanto los discos como los tubulares) en una solución de APTES en tolueno anhidro durante 1 hora a 383 K, empleando una atmósfera de N<sub>2</sub> durante todo el tratamiento.

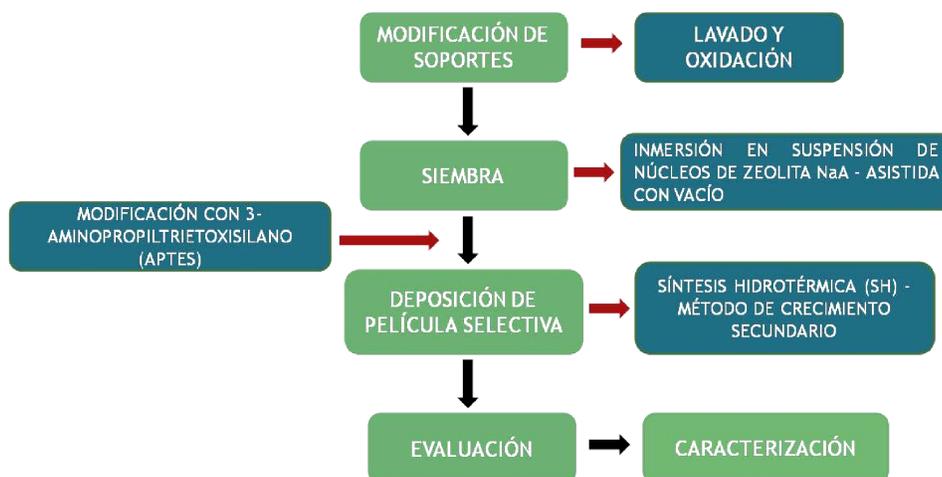
#### **Material: Reactivos utilizados para la funcionalización**

- 3-aminopropil-triétoxilano (APTES-Sigma Aldrich)
- Tolueno anhidro (Sigma Aldrich)
- Gas inerte: Nitrógeno 5.0

### **2.3.3. Deposición de la película de zeolita sobre los soportes porosos**

Una vez realizado el acondicionamiento de los soportes planos y tubulares, se realizó la etapa de siembra empleando núcleos de zeolita NaA previamente sintetizados y se determinó el mejor tiempo de contacto del soporte con la suspensión de semillas y los ciclos necesarios para lograr un cubrimiento homogéneo en la superficie del soporte, en el Capítulo 4 se describirán en detalle todas las variables estudiadas. El soporte sembrado se secó en estufa a 353 K durante toda la noche. La deposición de la película de zeolita se realizó por síntesis hidrotérmica, evaluando diferentes parámetros de síntesis como la aplicación de vacío en todas o en la primera etapa de síntesis y la modificación o no con APTES entre deposición y deposición de zeolita. En la Figura 2.2 se presenta un diagrama de flujo que resume todas las etapas necesarias en el

proceso de síntesis de las membranas compuestas estudiadas en esta Tesis. Estas etapas se describirán en detalle en los Capítulos siguientes.



**Figura 2.2.** Diagrama de flujo de las etapas del proceso de preparación de las membranas compuestas.

## 2.4. MEDIDAS DE PERMEACIÓN

Las experiencias de permeación de gases se realizaron en un módulo de membrana fabricado en acero inoxidable 316L compatible con la geometría del soporte, los cuales fueron previamente diseñados en el laboratorio [3,4]. En la Figura 2.3 se muestra un esquema del diseño del equipo y en la Figura 2.4 se presentan las imágenes de los dos permeadores. Las membranas planas fueron cargadas en un permeador tipo brida y selladas con arandelas de grafito para evitar la canalización de los gases y pérdidas por la brida. Las membranas tubulares, fueron ensambladas al módulo de permeación con uniones que conectaban el caño no poroso con los caños que transportaban los gases a medir y se utilizaron para el cierre conos de teflón (que se mantiene a temperaturas inferiores a 473 K). Para las mediciones a diferentes temperaturas, el permeador

para las membranas planas fue cubierto con una cinta calefactora; mientras que el permeador para las membranas tubulares fue calefaccionado por medio de un horno eléctrico, en ambas configuraciones se ubicó una termocupla tipo K del lado de la película de zeolita NaA para medir la temperatura. Esta última fue controlada y mantenida utilizando un controlador - programador marca NOVUS modelo N1100.

**Material es: Gases evaluados en permeación**

- H<sub>2</sub> grado de pureza 5.0
- N<sub>2</sub> grado de pureza 5.0
- CO<sub>2</sub> grado de pureza 4.0
- CH<sub>4</sub> grado de pureza 5.0

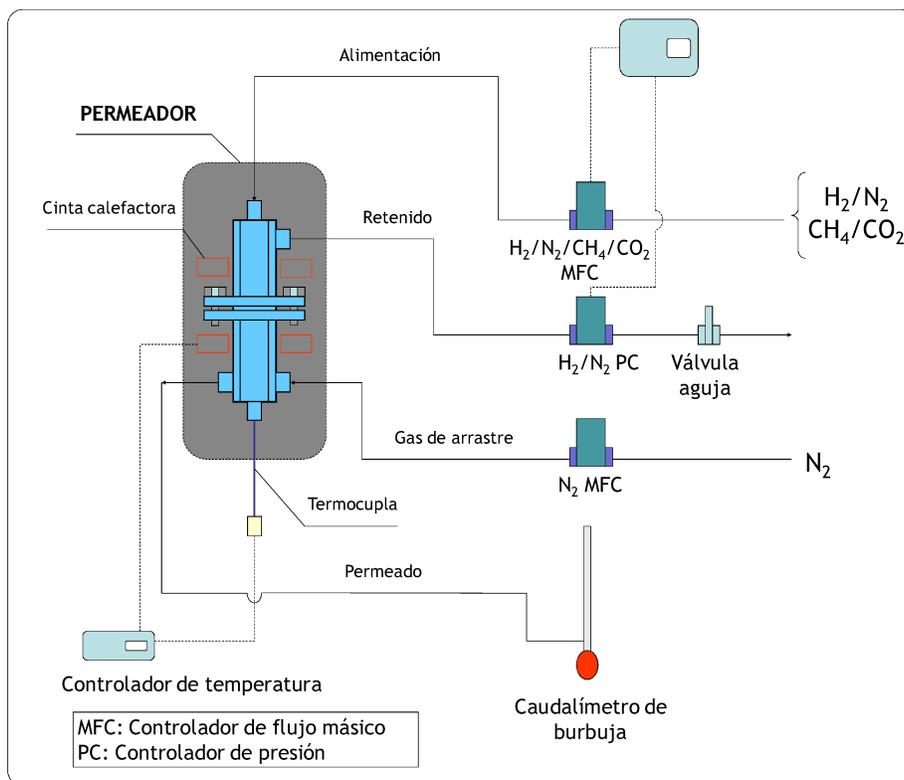


Figura 2.3. Esquema del sistema de permeación para membranas planas y/o tubulares.

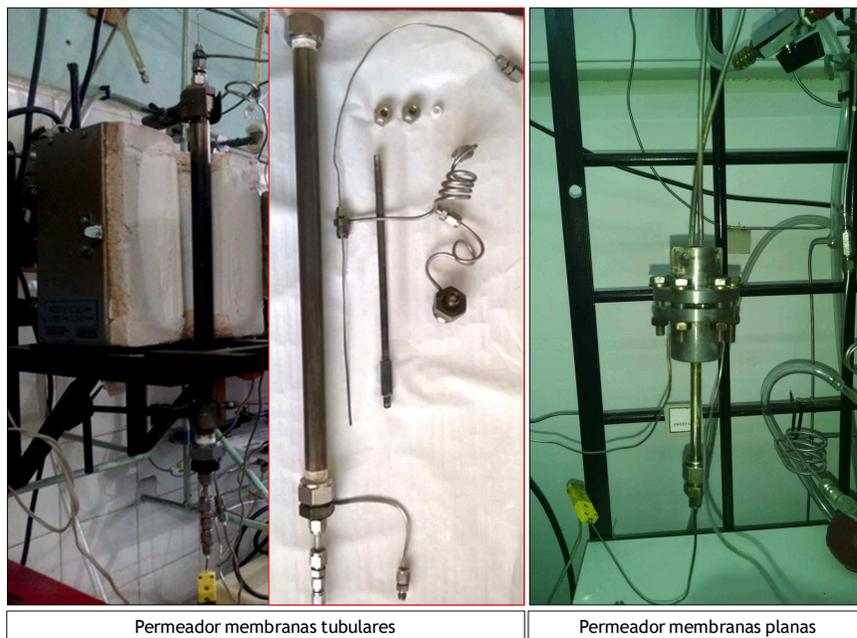


Figura 2.4. Imágenes de los permeadores (Izq. Tubular; Der. Discos).

## 2.5. TRATAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

Las membranas fueron pre-tratadas a 503 K en flujo de  $H_2$ , durante 2 días (o hasta la estabilización del flujo de  $H_2$ ) para la eliminación de las moléculas de  $H_2O$  retenidas en la estructura de la zeolita NaA. Para ello, las mismas se calentaron en flujo de hidrógeno a una velocidad de  $1\text{ K min}^{-1}$ , una vez alcanzada la temperatura deseada, se comienza a medir el flujo de hidrógeno a una diferencia de presión a través de la membrana de 50 kPa en función del tiempo.

Una vez estabilizado el flujo, la membrana se enfría en flujo de hidrógeno a la temperatura de medida a una velocidad de enfriamiento de  $1\text{ K min}^{-1}$ . Posteriormente, por el lado de la membrana (lado donde se depositó la película de zeolita), se alimentaron los gases a medir ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ). El equipo dispone de controladores de flujo y presión para mantener el flujo másico y la presión en los valores deseados.

## 2.6. PREPARACION DE CATALIZADORES Pt-NaA: APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DEL GAS DE AGUA

Se prepararon y evaluaron catalizadores Pt/NaA en polvo obtenidos a partir de diferentes métodos de incorporación de Pt en la estructura de la zeolita NaA: *i*) Mediante intercambio iónico y *ii*) Mediante el encapsulado de éste en los canales de la zeolita En el Capítulo 6 se detallará con precisión el proceso de preparación de los catalizadores en polvo y las condiciones de reacción empleadas.

### Material es: Reactivos utilizados

#### Sal precursora de Pt

Cloruro de tetraminplatino -  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (*Sigma Aldrich*)

#### Gases de reacción

Monóxido de carbono (CO) 5.0 al 40 % en Ar

#### Intercambio iónico en polvos de zeolita NaA

Las condiciones de intercambio iónico fueron optimizadas utilizando los polvos de zeolita previamente sintetizados. Estos se pusieron en contacto con una solución de la sal  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla resultante se agitó por 24 horas en un erlenmeyer de 500 mL. Se estudiaron dos temperaturas de intercambio: 298 K (temperatura ambiente) y 343 K. Los catalizadores en polvo Pt/NaA resultantes

fueron evaluados en la reacción del gas de agua a diferentes temperaturas y una relación  $H_2O/CO = 3$  para diferentes velocidades de flujo.

### **Encapsulado de Pt en la zeolita NaA**

Se preparó el gel concentrado igual que en la sección 2.2.1 empleando Aerosil 200<sup>®</sup> como fuente de silicio. En un recipiente a parte se preparó la solución de  $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot xH_2O$  en agua desionizada. Luego, la solución de Pt fue adicionada gota a gota al gel de síntesis, para lograr una mejor homogenización del gel resultante, este se agitó a 333 K durante 1 hora. Después de transcurrido éste tiempo la temperatura del baño térmico fue elevada hasta 363 K y la síntesis hidrotérmica se llevó a cabo durante 8 horas.

El producto resultante fue filtrado y lavado con agua desionizada repetidas veces hasta pH neutro. Se estudiaron diferentes concentraciones de la solución de Pt para obtener diferentes cargas del metal en el catalizador, en el Capítulo 6 se detallan las condiciones utilizadas.

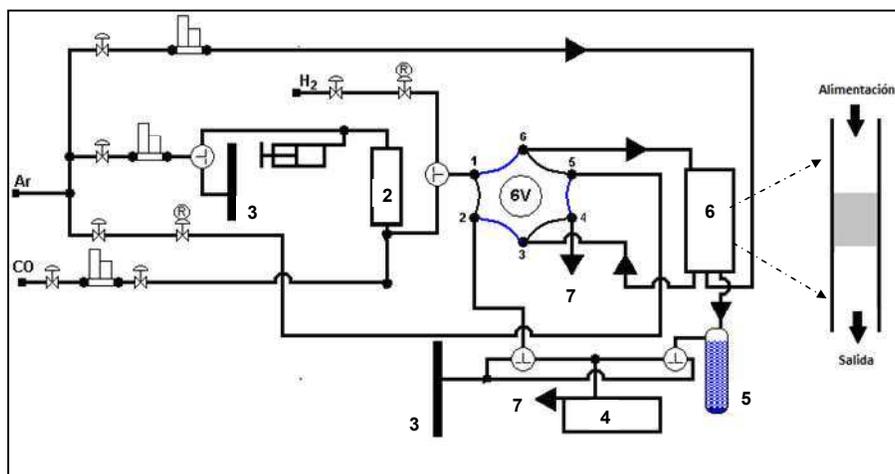
### **Evaluación en reacción**

El esquema del equipo utilizado se muestra en la Figura 2.5 [5]. Para la evaluación de los catalizadores en polvo se utilizó un reactor tubular de lecho fijo fabricado de cuarzo, operado a presión atmosférica y se estudiaron diferentes temperaturas y relaciones masa de catalizador flujo total (W/F). La mezcla reaccionante estaba compuesta por CO,  $H_2O_{(v)}$  y Ar como diluyente. Mediante controladores de flujo másico (MKS Instruments Inc.) se regularon los caudales de Ar y CO; el agua líquida fue dosificada empleando una bomba jeringa (Apema S.R.L.) la cual alimentaba un evaporador ubicado previo a la entrada al reactor. El reactor fue calentado por medio de un horno eléctrico, la temperatura fue medida

con una termocupla tipo K en contacto con el lecho catalítico y controlada mediante un controlador - programador NOVUS (N1100). Las tuberías del equipo se mantenían a 523 K mediante cintas calefactoras (para evitar la condensación del agua). Finalmente, la salida del reactor estaba conectada a un condensador para eliminar el exceso de vapor de agua. La composición de las corrientes gaseosas tanto de la alimentación, como de los productos de reacción se determinó mediante cromatografía de gases.

La mezcla de alimentación y los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo gaseoso en línea (Shimadzu GC-9A), con un detector TCD y una columna cromatográfica Hayezep D con un diámetro de 3,18 cm y una longitud de 10 m para una separación completa de los componentes gaseosos. Las condiciones de operación fueron:

- Columna: 323 K
- TCD: 423 K
- Inyección: 373 K
- Corriente: 50 mA
- Gas portador (*Carrier*): Argón
- Tiempo de análisis: 20 min



**Figura 2.5.** Esquema del equipo de reacción. 1. Bomba tipo jeringa, 2. Evaporador 3. Caudalímetro de burbuja, 4. Cromatógrafo de gases, 5. Sistema de condensación, 6. Horno 7. Venteo, 6V. Válvula de seis vías.

## 2.7. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA: TÉCNICAS ANALÍTICAS

Los objetivos de la caracterización fueron evaluar cambios morfológicos y estructurales, así como las composiciones volumétricas y superficiales de los polvos y las membranas sintetizadas. La Difracción de Rayos X (DRX) permitió determinar la estructura cristalina y correcta formación de la zeolita deseada. La Fluorescencia de Rayos X (FRX) permitió determinar la composición volumétrica de los polvos de zeolita NaA. Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se determinó el tamaño de las semillas de zeolita.

La morfología de los soportes y de las membranas compuestas se estudió mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), el perfil de concentración de la película zeolítica se analizó por Espectroscopia Dispersiva en Energía (EDS). La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) permitió estudiar la composición de la superficie de las membranas y mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) se comprobó la presencia del APTES en el soporte cuando este fue modificado.

### 2.7.1. *Difracción de Rayos X (DRX)*

Un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal se producen, entre otros, fenómenos ópticos que dan lugar a la refracción, reflexión y difracción. La difracción se produce solo a determinados ángulos de incidencia, mientras que la reflexión se produce a cualquier ángulo. Basado en el anterior

descubrimiento, Bragg desarrolló una ley que describe más sencillamente el fenómeno de difracción: Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la difracción tenga lugar es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda; lo cual se traduce mediante la ecuación 2-1 (ley de Bragg) [6].

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

Donde:

$n$  = orden de difracción (número entero) [adimensional].

$\lambda$  = longitud de onda de la fuente de rayos X [Å].

$d$  = distancia inter-planar [Å].

$\theta$  = ángulo de incidencia [radianes].

Esta técnica permite realizar la identificación de fases cristalinas (puesto que cada sólido cristalino posee un patrón o diagrama de difracción) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

Los difractogramas de los soportes de acero inoxidable, semillas de zeolita, polvos resultantes de las síntesis de zeolita y membranas compuestas que se presentarán en los capítulos posteriores, se obtuvieron con un instrumento SHIMADZU XD-D1, usando una radiación Cu K $\alpha$  a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido fue 1 ° min<sup>-1</sup>, en el rango de  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ . El grado de cristalinidad de los polvos de zeolita fue calculado mediante el programa específico disponible en el instrumento. El cálculo se realizó teniendo en cuenta la intensidad integrada de los datos medidos, el cual se clasifica en dos tipos: uno proveniente del pico debido a la contribución cristalina y el otro correspondiente al halo de material amorfo. Teniendo en cuenta la relación de estos dos picos, se puede obtener el grado de cristalinidad de las muestras. El cálculo consiste en los siguientes pasos: *i*) suavizado de los datos, *ii*) sustracción del background, *iii*) corrección de la intensidad por el factor de polarización (corrección de Lorentz), *iv*) separación del pico amorfo.

### **Preparación de las muestras**

Para el caso de los discos se utilizó un porta-objetos rectangular el cual posee un orificio en el centro de diámetro igual al de las membranas y estas fueron sujetadas con cinta adhesiva del lado posterior al de análisis. Para las membranas tubulares, éstas fueron colocadas en el porta-muestras del equipo verticalmente de tal forma que el haz de rayos X incidiera sobre la misma. Debido a la curvatura de estas membranas en todos los difractogramas se observa una distorsión a ángulos bajos (inferiores a  $2\theta=10^\circ$ ).

#### **2.7.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

La fluorescencia de rayos X, FRX por sus siglas en inglés; consiste en la emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser bombardeado con rayos X de alta energía. Este fenómeno es muy utilizado para análisis elemental y análisis químico, particularmente en la investigación de metales, vidrio, cerámicos, entre otros. Al exponer un material a rayos X de longitudes de onda cortas o a rayos gamma, los átomos que constituyen el material se ionizan. Este proceso de ionización consiste en la eyección de uno o más electrones desde el átomo y ocurre cuando el átomo es expuesto a una radiación cuya energía exceda la del potencial de ionización. Tanto los rayos X como los gamma pueden ser lo suficientemente energéticos para desprender electrones fuertemente ligados en los orbitales internos del átomo. Tal remoción electrónica deja en condición inestable a la estructura electrónica del átomo, y los electrones de orbitales más elevados caen hacia el orbital más bajo para ocupar los huecos de los electrones internos desprendidos. La energía generada en esta caída o transición, se libera mediante emisión de un fotón. El valor de la energía de ésta partícula es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados. Por lo tanto el material emite radiación cuya energía es característica de los átomos que lo componen.

Esta técnica se utilizó para determinar la composición química tanto de los polvos de zeolita NaA sintetizados, así como para las membranas compuestas obtenidas. Las mediciones fueron realizadas en un espectrómetro marca SHIMADZU, modelo EDX-720 (Energy dispersive X-ray spectrometer).

### **2.7.3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

El principio de dispersión de luz dinámica está basado en el movimiento Browniano, en el que se establece que las partículas finas y las moléculas que están en movimiento térmico aleatorio constante, éstas difunden a una velocidad relacionada con su tamaño; las partículas más pequeñas difunden más rápido que las partículas más grandes. La velocidad del movimiento Browniano también está determinada por la temperatura, por lo que el control de la temperatura es esencial para la medición precisa del tamaño. Para medir la velocidad de difusión, se observa el patrón punteado producido por la iluminación de las partículas con un láser. La intensidad de dispersión en un ángulo específico fluctúa con el tiempo, y esto se detecta utilizando un detector de fotodiodos de avalancha sensible (APD). Los cambios de intensidad se analizan con un correlacionador automático digital que genera una función de correlación, ésta curva se puede analizar para dar el tamaño y la distribución del tamaño.

La dispersión de luz dinámica es una técnica no invasiva para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas y partículas típicamente en el rango de 0,3 nm a 10  $\mu\text{m}$ . Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Con el análisis de estas fluctuaciones en la intensidad se obtiene la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto del tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein.

Para la determinación del tamaño de partícula de las suspensiones de núcleos (semillas) de zeolita empleados en la siembra de los soportes se utilizó un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) el cual posee una fuente de luz con una longitud de onda de 532 nm y un ángulo de dispersión de 90°.

### **Preparación de las muestras**

Las suspensiones de mayor concentración fueron diluidas en agua desionizada para la correcta determinación del tamaño de los núcleos de zeolita NaA.

#### **2.7.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución de las superficies. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen [6]. La profundidad de campo permite que en las imágenes de SEM se puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. En un microscopio electrónico de barrido el cañón de electrones emite un haz fino con una determinada aceleración, el cual pasa a través de un sistema de lentes condensadores y de objetivo y es finalmente enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra. En esta interacción, la muestra emite electrones de baja energía (electrones secundarios), y estos son contabilizados mediante el empleo de un detector. La señal emitida procedente del detector se utiliza para modular la intensidad de haz de electrones de un monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor en forma sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen.

Todas las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-35C. Esta unidad cuenta con un sistema dispersivo en energía, marca EDAX, para los análisis EDS.

### **Preparación de las muestras**

Las muestras en polvo fueron dispersadas en agua en un baño ultrasónico, luego se depositó una gota de esta dispersión en un portaobjetos y se secó en estufa a 323 K. Debido a que las muestras eran no conductoras se realizó un *sputtering* con oro para poder obtener las micrografías de los polvos analizados. En el caso de las membranas no fue necesario recubrirlas debido al carácter conductor del soporte.

Para las imágenes de la sección transversal de las membranas compuestas, las muestras fueron recubiertas con resina de poliéster, cortadas y pulidas. Inicialmente se pulieron con papel de lija al agua de 180, 280, 500, 600, 800 y 1200 (granos). Luego, se empleó pasta de pulir de  $\sim 1 \mu\text{m}$  y finalmente una suspensión de  $\gamma$ -alúmina (50 nm). Los ciclos de pulidos duraron 5 minutos, entre los mismos fue necesario limpiar las muestras con alcohol etílico en baño ultrasónico durante 10 minutos. Luego del proceso de pulido, se realizó una limpieza con alcohol isopropílico.

#### **2.7.5. Espectroscopia Dispersiva en Energía (EDS)**

En esta técnica, un haz de electrones finamente enfocado, a través de una serie de lentes electromagnéticas, incide sobre la muestra en estudio. La energía de este haz es suficiente para excitar los electrones de la muestra, dando lugar a la emisión de rayos X con una energía característica de cada elemento. El micro-analizador presente en el equipo permite detectar las diversas longitudes

de onda y determinar en forma precisa la composición de la muestra. Este método permite realizar un análisis elemental en forma cualitativa y semi-cuantitativa.

#### **2.7.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

La espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) se utiliza para caracterizar la composición química en la región cercana de la superficie (~ 1 a 10 nm) de las muestras. El fundamento de la técnica de XPS se muestra esquemáticamente en la Figura 2.6. El proceso de fotoemisión involucra la emisión de electrones de la materia como consecuencia de los fotones que han sido absorbidos. Si un electrón de los niveles internos del átomo absorbe la energía de un fotón incidente, este puede ser eyectado al vacío con una energía cinética que puede ser relacionada a la energía de enlace del nivel interno. El espectrómetro de XPS analiza la energía cinética  $E_k$  y mide la distribución de energía de todos los electrones eyectados. Un espectro de emisión típico está constituido por picos de fotoelectrones y de electrones Auger, los cuales escapan a partir de varios niveles en el sólido sin colisiones inelásticas y por un background continuo a partir de los electrones que sufren colisiones inelásticas antes de abandonar la muestra. Sólo los fotoelectrones en la región cercana a la superficie (~ 1 a 10 nm) tienen la energía cinética suficiente para escapar de la muestra sin pérdida de energía [7].

La energía cinética de los fotoelectrones, que se mide mediante un analizador de energía de electrones, está relacionada con la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de acuerdo con la ecuación 2-2:

$$E_k = E_{h\nu} - E_b - \phi \quad (2-2)$$

Donde:

$E_k$ : energía cinética del fotoelectrón

$E_{h\nu}$ : energía del haz de rayos X incidente

$E_b$ : energía de enlace del electrón

$\phi$ : función de trabajo del espectrómetro

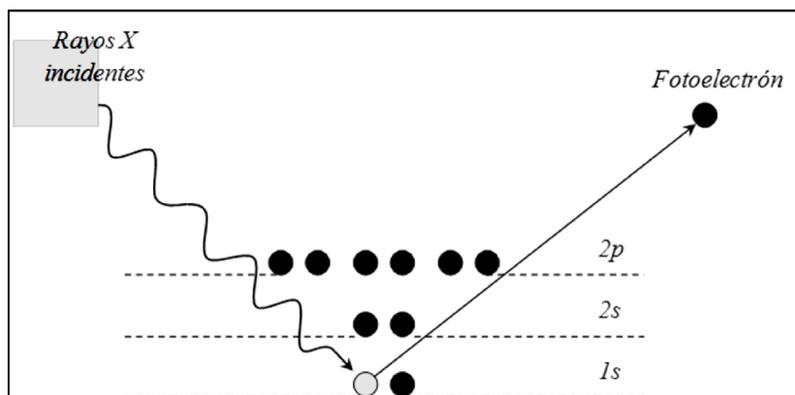


Figura 2.6. Esquema del proceso de fotoemisión de electrones.

Esta técnica permite obtener información de los elementos presentes en la superficie como así también del estado de oxidación de los mismos. En un espectro de XPS se observan diferentes señales a determinados valores de energía de enlace; mediante el análisis de la posición de cada pico se puede determinar cuáles elementos están presentes en la superficie. Además, a partir del análisis de los espectros es posible en algunos casos, determinar diferentes especies de un mismo elemento debido a corrimientos que se producen en la energía de enlace del elemento. Los análisis de XPS se realizaron en un equipo multi-técnica de marca SPECS, equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al, una fuente de rayos X de Al de radiación monocromática y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150. Los espectros fueron adquiridos utilizando una fuente Al  $K\alpha$  de ( $h\nu = 1486,6$  eV) operada a 150 W y 11 kV. Los espectros se obtuvieron en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT) y con una energía de paso de 30 eV. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a  $5 \times 10^{-9}$  kPa. Antes de introducir la muestra en la cámara principal del espectrómetro, estas fueron calentadas en vacío a 423 K en la cámara de pre-tratamiento. Se analizaron las regiones correspondientes a: Al 2p, Si 2p, Na 1s, C 1s y O 1s para cada muestra. Todas las energías de enlace

reportadas están referidas al pico de C 1s (284,6 eV). Para los catalizadores de Pt\_NaA se midió la región Correspondiente a Al 2 p y Pt 4f.

El análisis cuantitativo a partir de los espectros obtenidos de las muestras analizadas se realizó mediante el uso del programa CASA XPS [8].

#### ***2.7.7. Espectroscopia de Reflectancia Difusa de Infrarrojo con Transformada de Fourier (DRIFT)***

Esta técnica es aplicada en el análisis de muestras en polvo y sólidas con superficie rugosa. La luz incidente sobre la muestra puede resultar en una sola reflexión de la superficie (reflectancia especular) o puede ser múltiplemente reflectada dando lugar al fenómeno de luz dispersada de forma difusa sobre una amplia área, la cual es utilizada en las mediciones de DRIFT.

El sistema óptico en los equipos de DRIFT está diseñado para rechazar la radiación reflejada especularmente y coleccionar la mayor cantidad de luz difusa reflejada. Los espectros mostrados en esta Tesis fueron adquiridos en un equipo marca SHIMADZU, modelo FTIR 8101 M.

Esta técnica se empleó para comprobar la funcionalización del soporte mediante la modificación con APTES.

## 2.8. BIBLIOGRAFÍA

[1] Bosko, M.L., Ojeda, F., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes. *Journal of membrane science*, 331(2009) 57-65.

[2] Huang, A., Liang, F., Steinbach, F., Caro, J. (2010). Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Journal of membrane science*, 350(1-2), 5-9.

[3] Tarditi, A. M., Braun, F., Cornaglia, L. M. (2011). Novel PdAgCu ternary alloy: hydrogen permeation and surface properties. *Applied Surface Science*, 257(15), 6626-6635.

[4] Bosko, M. L., Múnera, J. F., Lombardo, E. A., Cornaglia, L. M. (2010). Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support. *Journal of Membrane Science*, 364(1), 17-26.

[5] Cornaglia, L., Múnera, J., Lombardo, E. (2015). Recent advances in catalysts, palladium alloys and high temperature WGS membrane reactors: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(8), 3423-3437.

[6] Faraldos M, Goberna C. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid), 2002.

[7] Ertl G, Kupperts J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH 1985.

[8] Manual del programa para el procesamiento de espectros CASA XPS. [http://www.casaxps.com/help\\_manual/manual\\_updates/peak\\_fitting\\_in\\_xps.pdf](http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf)



# CAPÍTULO 3

---

*Optimización de la síntesis de zeolita  
NaA*



### 3.1. RESUMEN

Con el objetivo de determinar las mejores condiciones de síntesis para la obtención de las membranas compuestas de zeolita NaA, en una primera etapa se estudiaron las diferentes variables experimentales involucradas en la síntesis hidrotérmica de la zeolita NaA, sin la utilización de un agente estructurante (*template*). Se realizó una comparación entre la obtención de la zeolita a partir de un gel concentrado y de una solución de síntesis clara. Además, se analizó el empleo de diferentes fuentes de silicio: *fumed* sílice (Aerosil 200®), SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz y sílice coloidal (Ludox AS40®). Para el caso de gel concentrado se estudiaron tiempos de síntesis de 3, 8 y 24 horas. En las síntesis realizadas a partir de una solución clara se evaluó el efecto del tiempo de envejecimiento de la solución así como los tiempos y temperaturas de síntesis. En todas las muestras sintetizadas a partir de gel concentrado se logró la obtención de la zeolita NaA pura. Por otro lado, cuando se empleó una solución de síntesis clara se obtuvo una mezcla de las zeolitas NaA y NaX. En este caso, la fase NaA pura sólo se obtuvo empleando Ludox AS40® como fuente de silicio, 20 horas de envejecimiento y 24 horas de síntesis a 333 K. Los polvos de zeolita NaA fueron caracterizados mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de rayos X por Dispersión en energía (EDS), Fluorescencia de rayos X (FRX ) y Dispersión de Luz Dinámica (DLS).

### 3.2. INTRODUCCIÓN

El mecanismo de crecimiento de cristales de zeolitas está determinado por la reacción de las especies activas de aluminato, silicato y/o de aluminosilicato en la fase líquida, tal como se ha mostrado en diversos estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) [1-4]. Sin embargo, en la actualidad no existe un acuerdo con respecto a los mecanismos de nucleación que se llevan a cabo en la síntesis de zeolitas [5-9]. Esto es debido, entre otras razones, a la difícil obtención de datos experimentales directos en los procesos de nucleación puesto que la fracción de masa de nucleación es extremadamente pequeña con respecto a la masa total involucrada [5] y/o a la existencia de tres conceptos diferentes con respecto al mecanismo de nucleación de la zeolita: nucleación en fase líquida, nucleación en el gel y nucleación simultánea en la fase líquida y el gel. Debido a que los procesos de síntesis de zeolitas son afectados por un gran número de parámetros tanto físicos como químicos, en la literatura no existe una postura unificada con respecto al mecanismo de nucleación en el crecimiento de cristales de zeolita [10].

Hasta la fecha se han reportado varios trabajos en los que se investigó el mecanismo de nucleación [11,12] y los parámetros de la síntesis hidrotérmica [13,14] que pueden influir en el tamaño y morfología de los cristales de las zeolitas, como por ejemplo, la relación Si/Al en el gel [15,16], la relación líquido/sólido [17], la alcalinidad [17-20], el tiempo de cristalización [21] y la temperatura de síntesis [22]. Los resultados mostraron que la composición química global de la mezcla de reacción, especialmente su alcalinidad, determina la morfología del producto cristalino final. Además, estudios anteriores mostraron que un tiempo prolongado de síntesis hidrotérmica causa una transformación de fase de zeolita NaA a sodalita [23,24] o a la zeolita P [25], dependiendo principalmente de la alcalinidad y la temperatura del sistema. Es de interés estudiar el efecto de todas las variables antes mencionadas puesto que las propiedades físicas y químicas de las zeolitas no sólo dependen de su estructura, sino que también influyen factores como la distribución, la morfología y el tamaño de los cristales, modificando sus propiedades y aplicaciones [26].

En el presente capítulo se estudió el efecto del tiempo de cristalización, la alcalinidad y la fuente de silicio para dos rutas de síntesis diferentes: 1) Gel concentrado, en la cual se empleó una composición molar de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 8,4 y una fuente de silicio comercial como el Aerosil 200<sup>®</sup> y  $\text{SiO}_2$  recuperado a partir de residuos locales de cáscaras de arroz, la cual brinda un beneficio ambiental adicional. 2) Solución clara, en la que se empleó una composición molar de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 50 y se compararon dos fuentes de silicio comerciales, el Aerosil 200<sup>®</sup> y el Ludox AS40<sup>®</sup>. Todos los parámetros antes mencionados tienen una influencia directa en la morfología de los cristales de zeolita NaA obtenidos. Este estudio se realizó con el objetivo de seleccionar las mejores condiciones de síntesis que promuevan el crecimiento de los cristales de zeolita NaA con propiedades adecuadas para su posterior aplicación en la síntesis de membranas de zeolita NaA.

### 3.3. SÍNTESIS A PARTIR DE UN GEL CONCENTRADO

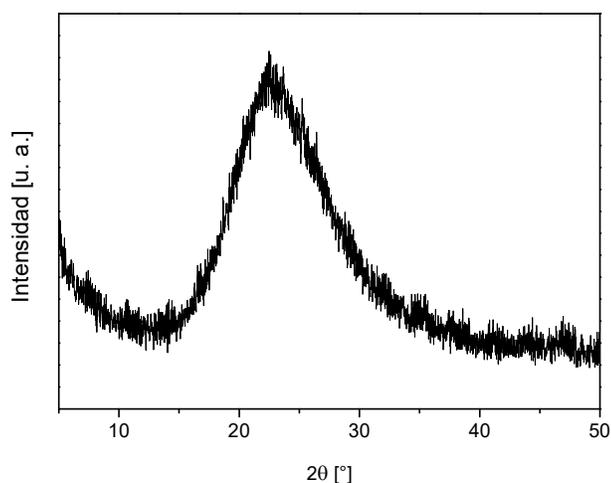
Se estudió el efecto de la fuente de silicio, la temperatura y el tiempo de síntesis para obtener la fase cristalina de zeolita NaA. La composición molar del gel de síntesis empleada fue de  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:3,5 \text{ SiO}_2:8,4 \text{ Na}_2\text{O}:268 \text{ H}_2\text{O}$  [27] en todos los casos. En la Tabla 3.1 se resumen las variables estudiadas, la nomenclatura de las muestras preparadas está dada por: NaA-X-Y-Z donde X es la fuente de Si, Y la temperatura de síntesis y Z el tiempo de síntesis. La síntesis hidrotérmica se realizó preparando por separado una solución de aluminato y una suspensión de sílice. La solución de aluminato se preparó disolviendo 3,85 g de NaOH y 3,03 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  en 60 mL de agua desionizada. Para la suspensión de sílice se disolvieron 1,78 g de la fuente de silicio en 26,7 mL de agua desionizada. Ambas soluciones se sumergieron en un baño térmico previamente calentado a la temperatura de síntesis y se agitaron por separado durante 15 minutos. Luego, la solución de aluminato fue adicionada a la suspensión de sílice obteniéndose un gel de síntesis con la composición molar antes mencionada. Finalizada la síntesis, el polvo resultante fue filtrado y lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada repetidas veces hasta pH neutro y secado a 353 K toda la noche.

Tabla 3.1. Muestras sintetizadas a partir de un gel concentrado.

Muestra	Fuente de Silicio	Temperatura de Síntesis [K]	Tiempo de síntesis [h]
NaA_Asil_363_8	Aerosil 200®	363	8
NaA_Asil_363_3	Aerosil 200®	363	3
NaA_Asil_333_24	Aerosil 200®	333	24
NaA_SiArroz363_8	SiO <sub>2</sub> _Arroz	363	8

### 3.3.1. Fuente de Silicio: Aerosil 200®

El Aerosil 200® es un SiO<sub>2</sub> amorfo (determinado por DRX), blanco y fino. Es prácticamente insoluble en agua y en ácidos minerales a excepción del ácido fluorhídrico, se disuelve en disoluciones calientes de hidróxidos alcalinos. Este es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones: En la fabricación de catalizadores, sirve como un soporte efectivo proporcionando un área superficial controlada para el sistema catalítico final; en la síntesis de zeolitas, como una fuente de sílice; se utiliza también como material de carga para mejorar las propiedades mecánicas de los selladores de silicona; se utiliza en la preparación de resinas para el control de la viscosidad, las características reológicas y para ayudar en la prevención de la oxidación y la corrosión en pinturas y recubrimientos. Además, se emplea en la industria cosmética como un eficaz formador de gel que puede aumentar la viscosidad de aceites, ceras y emulsiones mejorando de manera significativa la estructura y la estabilidad de cremas, lociones y preparaciones de maquillaje. La naturaleza de las partículas y la alta pureza de la *fumed* sílice desempeñan un papel clave en las industrias de la electrónica y las fibras ópticas. Para realizar las síntesis de la zeolita NaA se empleó el Aerosil 200® con una pureza del 99,8 %, una superficie BET de 200 ± 25 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y un tamaño de partícula entre 20 - 30 nm. En la Figura 3.1 se muestra el patrón de difracción obtenido para el Aerosil 200®.



**Figura 3.1.** Difractograma del Aerosil 200®.

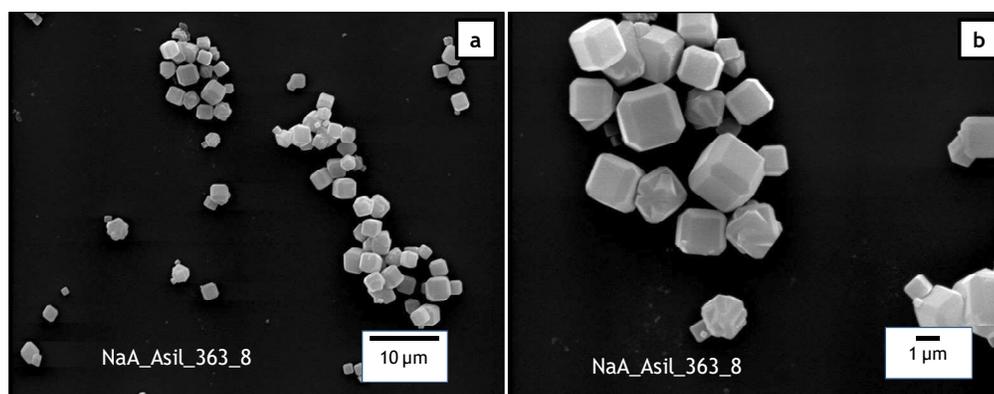
### **Caracterización de los polvos de zeolita**

La temperatura de cristalización y el tiempo de síntesis son algunos de los parámetros más influyentes en la síntesis de zeolita NaA [26,17-22]. Para el caso de la utilización del Aerosil 200® como fuente de silicio, se estudió el efecto de la temperatura de cristalización, empleando dos temperaturas 333 y 363 K. Por otro lado, también se probaron diferentes tiempos de síntesis: 3, 8 y 24 horas manteniendo constante la relación molar  $H_2O/Na_2O = 32$ . A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las muestras NaA\_Asil\_363\_8, NaA\_Asil\_363\_3 y NaA\_Asil\_333\_24 mediante SEM y DRX

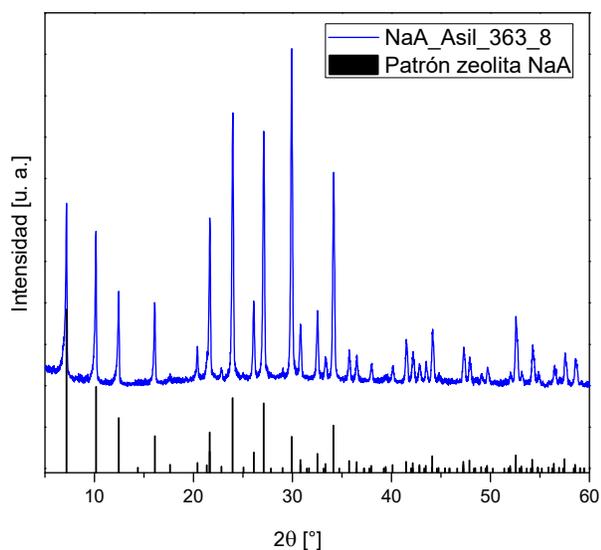
En la Figura 3.2 se muestran las imágenes SEM de los cristales obtenidos en las condiciones de síntesis de la muestra NaA\_Asil\_363\_8. En esta pueden observarse claramente los cubos característicos correspondientes a la morfología de la zeolita NaA, los cuales poseen aristas truncadas. También puede verse que los cristales poseen una amplia distribución de tamaño, entre 1  $\mu m$  y 4  $\mu m$ . Por otro lado, no se observan cristales con morfología diferente a la zeolita NaA, resultado que fue comprobado mediante DRX. En la Figura 3.3 se presenta el difractograma obtenido para la muestra NaA\_Asil\_363\_8; en este se observan

todos los picos de difracción correspondientes a la zeolita NaA, esta muestra presentó un porcentaje de cristalinidad del 80 %.

Todos los picos observados en el difractograma se corresponden exactamente con el patrón de difracción tomado de la página *International Zeolite Association (IZA)* [28].

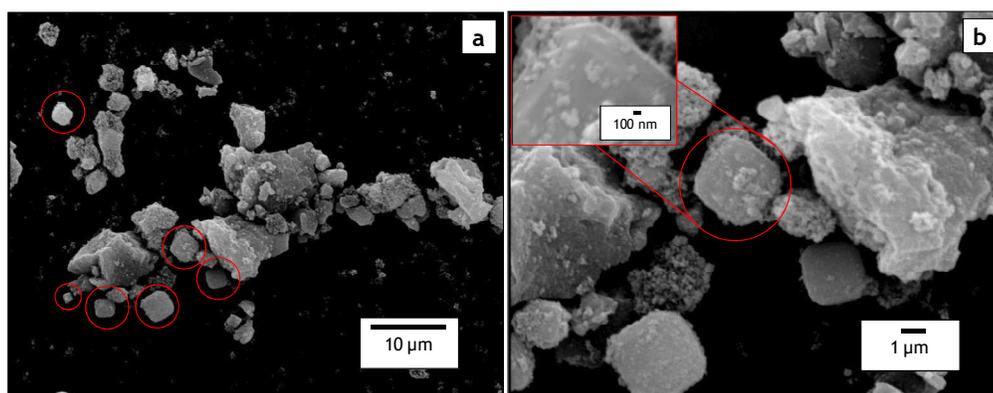


**Figura 3.2.** Imágenes SEM de la muestra NaA\_Asil\_363\_8. Sintetizada a 363 K - 8 horas, fuente de silicio Aerosil 200®. **a.** Magnificación 2000X, **b.** Magnificación 6000X.

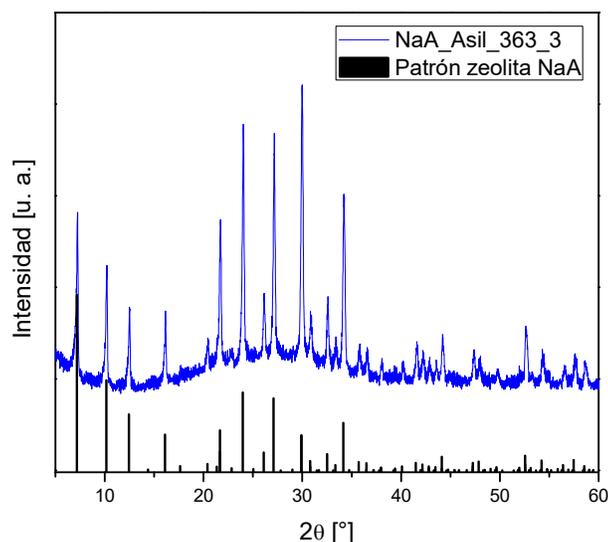


**Figura 3.3.** Difractograma de la muestra NaA\_Asil\_363\_8. Sintetizada a 363 K - 8 horas, fuente de silicio Aerosil 200®.

En la Figura 3.4 se muestran las imágenes SEM de la muestra NaA\_Asil\_363\_3 sintetizada a 363 K durante 3 horas. Pueden verse algunos cristales cúbicos característicos de la zeolita NaA (marcados con los círculos rojos en la Figura 3.4a), estos poseen un tamaño aproximado de 2  $\mu\text{m}$  y están cubiertos por crecimientos más pequeños. Estos cristales fueron similares a los obtenidos cuando la síntesis se realizó durante 8 horas presentando aristas truncadas, como puede verse en la imagen incrustada en la Figura 3.4b. También se observan varios aglomerados amorfos que podrían ser residuos de gel de síntesis que no completó la cristalización debido al corto tiempo de síntesis. Al igual que en la muestra NaA\_Asil\_363\_8 no se observa la presencia de cristales con morfología diferente a los de la NaA. Las observaciones anteriores fueron corroboradas mediante la caracterización por DRX mostrados en la Figura 3.5; en cual se distinguen todos los picos correspondientes a la zeolita NaA con la presencia de un pequeño halo amorfo. Al compararse los porcentajes de cristalinidad de las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_Asil\_363\_3 se observa que la muestra sintetizada durante 8 horas presentó una cristalinidad mayor, del 80 % frente a un 72 % obtenido para la que se sintetizó por 3 horas. Por otra parte, la menor intensidad de los picos de difracción de la muestra NaA\_Asil\_363\_3 indica que la cristalización para un tiempo de síntesis de 3 horas a 363 K no es completa. Jian y colaboradores [29], mediante el estudio de la síntesis de zeolita NaA a temperatura ambiente reportaron una cristalización incompleta después de 24 horas de síntesis, lo cual confirmaron por DRX con la presencia de picos de baja intensidad.



**Figura 3.4.** Imágenes SEM de la muestra NaA\_Asil\_363\_3. Sintetizada a 363 K - 3 horas, fuente de silicio Aerosil 200<sup>®</sup>. a. Magnificación 2000X, b. Magnificación 6000X (Imagen incrustada a 44000X).

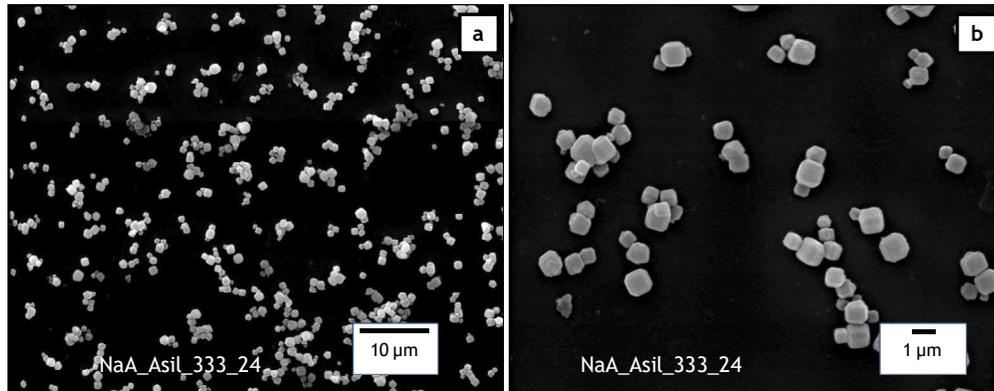


**Figura 3.5.** Difractograma de la muestra NaA\_Asil\_363\_3. Sintetizada a 363 K - 3 horas, fuente de silicio Aerosil 200®.

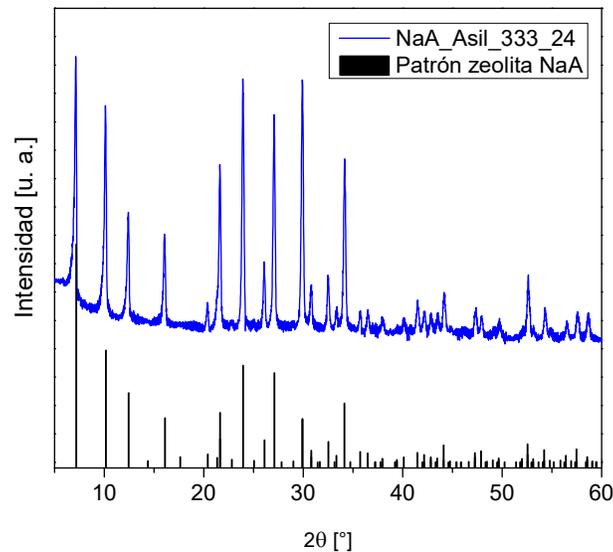
Jin y colaboradores [26] reportaron una temperatura óptima de síntesis de 363 K con un tiempo mínimo de 2 horas. Ellos encontraron que emplear temperaturas de cristalización más bajas para una relación  $H_2O/Na_2O = 40$  (relación empleada en esta Tesis  $H_2O/Na_2O = 30$ ) y el mismo tiempo de síntesis conllevó a la formación de un producto amorfo. A medida que incrementaron la temperatura se produjo un aumento en la cristalinidad de la zeolita. Este resultado es compatible con lo observado en las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_Asil\_363\_3, las cuales fueron sintetizadas en condiciones similares a lo reportado por estos autores.

Con el objetivo de obtener una distribución de tamaño más homogénea en los cristales de zeolita obtenidos, se estudió el efecto de disminuir la temperatura de cristalización y aumentar el tiempo de síntesis para lograr la formación de la zeolita NaA. Las imágenes SEM obtenidas para la muestra NaA\_Asil\_333\_24 se presentan en la Figura 3.6. En esta puede observarse que los cristales obtenidos poseen un menor tamaño y una distribución de tamaño más estrecha que los de la muestra NaA\_Asil\_363\_8; midiendo en promedio  $\sim 1 \mu m$ . En estas no se observa la presencia de otra fase cristalina y los cubos poseen una morfología idéntica a los

obtenidos en las muestras sintetizadas durante 8 horas a 363 K. En la Figura 3.7 se muestra el difractograma que confirma la formación de la zeolita NaA pura, presentando una mayor cristalinidad, con un porcentaje del 83 %; mientras que las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_Asil\_363\_3 tuvieron porcentajes de 80 y 72 %, respectivamente.



**Figura 3.6.** Imágenes SEM de la muestra NaA\_Asil\_333\_24. Síntesis a 333 K - 24 h, fuente de silicio Aerosil 200®. a. 2000X, b. 6000X.



**Figura 3.7.** Difractograma de la muestra NaA\_Asil\_333\_24. Sintetizada a 333 K - 24 horas, fuente de silicio Aerosil 200®.

Comparando la temperatura de síntesis de las muestras que fueron sintetizadas a 363 K con la muestra NaA\_Asil\_333\_24, los resultados obtenidos indican que el incremento de la temperatura de síntesis acelera el proceso de

nucleación y por lo tanto el proceso de cristalización es más rápido, necesiándose menores tiempos de síntesis. El comportamiento de la cristalinidad con el tiempo de síntesis (manteniendo constante la temperatura) es similar al observado con la temperatura; a mayores tiempos de síntesis el producto formado presentó mayor cristalinidad. Lo anterior se evidenció mediante DRX para las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_Asil\_363\_3 las cuales tuvieron tiempos de síntesis de 8 y 3 horas respectivamente y mostraron que la muestra sintetizada en menor tiempo presentó una menor cristalinidad.

### 3.3.2. Fuente de Silicio: $\text{SiO}_2$ extraído de las cáscaras de arroz

Otra de las fuentes de Si empleada fue la sílice extraída de cáscaras de arroz. Estas fueron proporcionadas por una empresa local con el objetivo de darle un mayor aprovechamiento a este residuo que es abundante en la región del Litoral de Santa Fe. Las cáscaras de arroz son un residuo del pelado del grano para la obtención del arroz blanco, por cada 5 toneladas que se muelen se produce aproximadamente 1,5 toneladas de cáscaras [30]. En los últimos años se han realizado diferentes investigaciones que buscan darle valor agregado a este desecho. Actualmente, es utilizado en diversas aplicaciones: como abono, complemento en varios procesos industriales (cementos, cauchos, fabricación de materiales aislantes, entre otros), camas para la industria avícola o incluso en la obtención de bio-combustibles [30,31].

El contenido de  $\text{SiO}_2$  en las cenizas de las cáscaras de arroz calcinadas es superior al 90 % dependiendo de la variedad de arroz y las condiciones del suelo de sembrado [30], lo anterior las hace una potencial fuente de sílice. Para la extracción del  $\text{SiO}_2$ , se realizó un lavado en una solución de HCl 3 M. Se utilizan 200 mL de solución por cada 10 g de cáscaras de arroz, esta mezcla fue calentada a 373 K y se mantuvo en esas condiciones durante 1 hora en agitación constante.

Transcurrido el tiempo de lavado, las cáscaras se enjuagaron repetidas veces con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada y luego se secaron en estufa. Finalmente, fueron calcinadas en mufla a 823 K durante 6 horas obteniéndose el  $\text{SiO}_2$ . En la Figura 3.8 se muestran

las cáscaras antes y después del tratamiento. Mediante fluorescencia de rayos X (FRX) se analizó la composición del  $\text{SiO}_2$ , en la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 3.8.** Cáscaras de arroz. a. Lavadas y secadas. b. Después de calcinación.

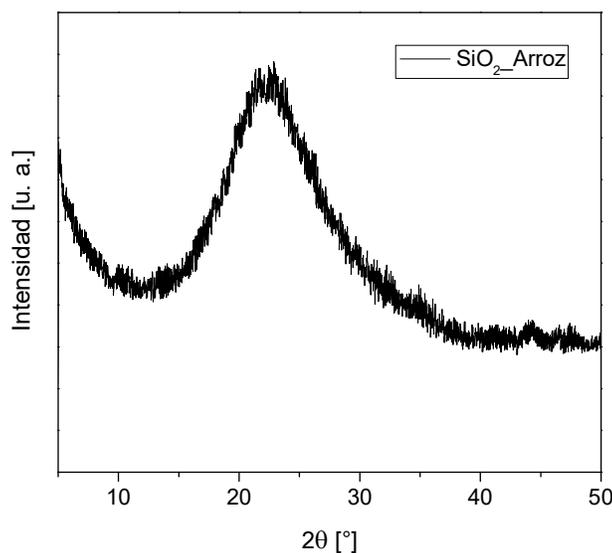
**Tabla 3.2.** Composición química del  $\text{SiO}_2$  extraído de las cáscaras de arroz determinada por FRX.

Elemento	Si	K	Ca	Al	S	Mn	Mg	Fe
Composición [% p/p]	96,83	0,00	0,00	2,91	0,07	0,02	0,00	0,17

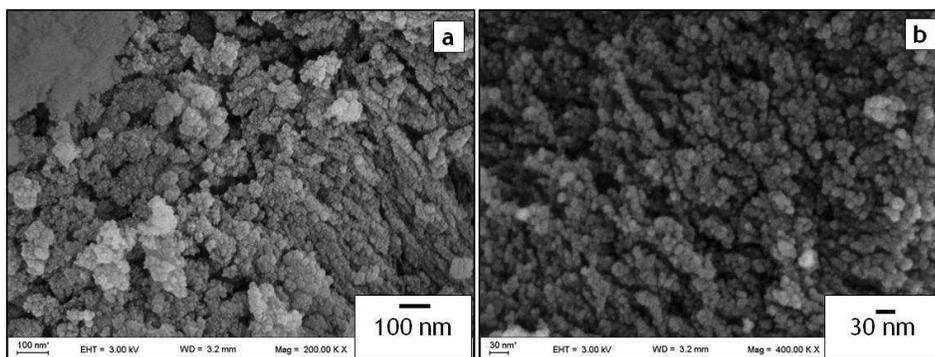
Los resultados de FRX confirman que se obtiene un  $\text{SiO}_2$  con una pureza del ~97 %. Yeoh y colaboradores [32], sintetizaron zeolitas NaA y NaY utilizando como fuente de silicio la extraída de las cáscaras de arroz. A partir del tratamiento que emplearon en el lavado de las cáscaras los autores reportaron una pureza del 92 % después de una calcinación a 1023 K, además encontraron la presencia de Mg, P, Ca K (determinados mediante FRX). En esta Tesis se obtuvo

una fuente de silicio de elevada pureza y la ausencia de cationes como  $\text{Ca}^+$  o  $\text{K}^+$  que podrían interferir en la síntesis de la zeolita NaA.

Mediante el análisis de superficie BET se determinó que esta fuente de silicio posee un área específica de  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor mayor que el Aerosil 200<sup>®</sup> empleado en la sección 3.1.1. En la Figura 3.9 se presenta el difractograma obtenido, en este puede observarse el halo amorfo característico del  $\text{SiO}_2$ .

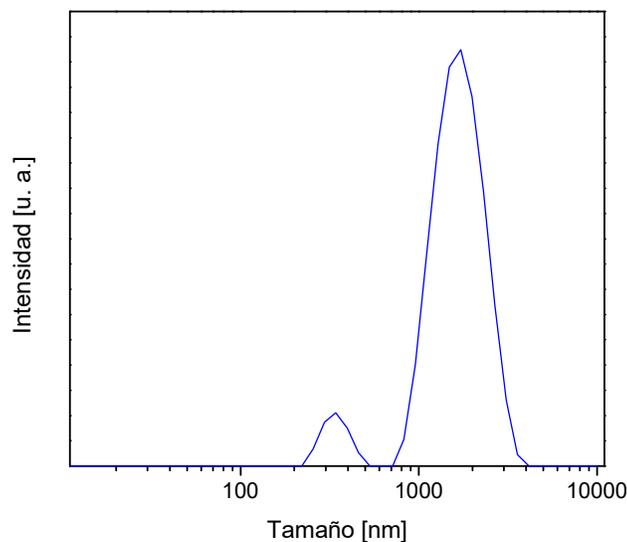


**Figura 3.9.** Difractograma del  $\text{SiO}_2$  extraído de las cáscaras del arroz.



**Figura 3.10.** Imágenes SEM del  $\text{SiO}_2$  extraído de las cáscaras del arroz. a. Magnificación 20000X, b. Magnificación 40000X.

Con el objetivo de comparar las propiedades del SiO<sub>2</sub>\_Arroz con la sílice comercial Aerosil 200®, se estudió su morfología mediante SEM y se determinó el tamaño de partícula por DLS. En la Figura 3.10 se muestran las imágenes SEM obtenidas y en la Figura 3.11 se presenta la distribución de tamaño de partícula.



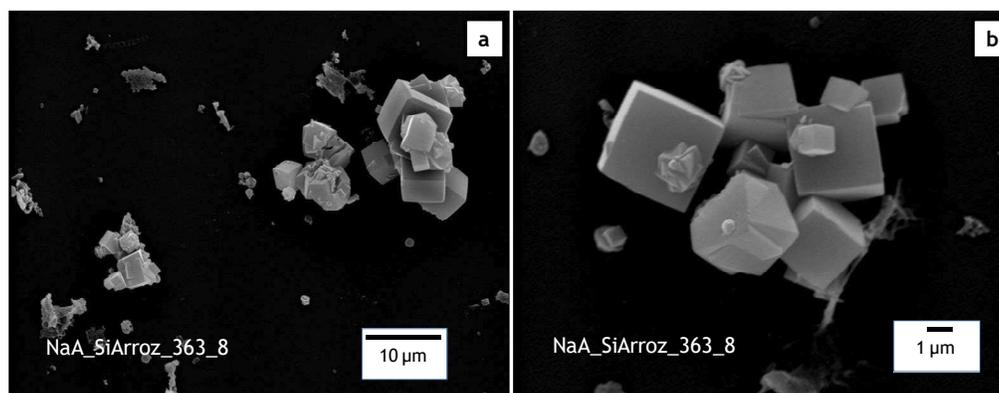
**Figura 3.11.** Distribución del tamaño de partícula del SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras del arroz.

Como puede observarse en la Figura 3.10 el SiO<sub>2</sub>\_Arroz está compuesto por pequeñas esferas de aproximadamente 10 nm que están en forma de grandes aglomerados. Mediante DLS se obtuvieron dos tamaños promedio de partícula representativos de 0,33 y 1,7  $\mu\text{m}$ , este resultado es compatible con lo observado en las micrografías de SEM en las que se puede distinguir claramente estos grandes cúmulos de partículas esféricas (Figura 3.11). Mediante el tratamiento ácido y posterior calcinación de las cáscaras de arroz se obtuvo un SiO<sub>2</sub>\_Arroz que presentó un menor tamaño de partícula promedio comparado con la sílice comercial Aerosil 200® y por tanto una mayor área específica ( $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que fue corroborada mediante las mediciones realizadas por el método BET.

### **Caracterización de los polvos de zeolita**

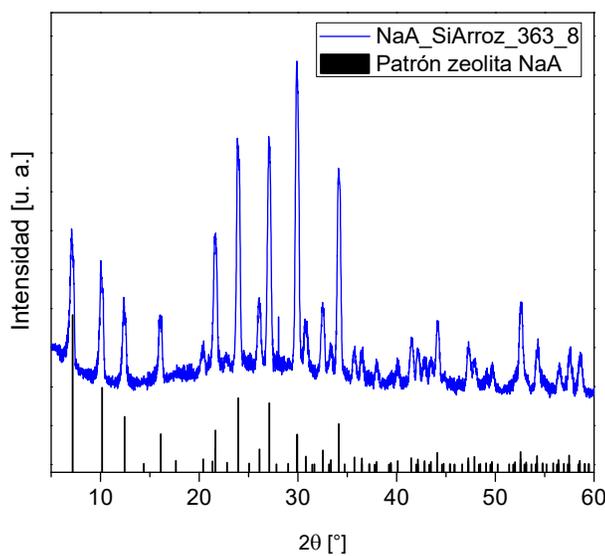
Se sintetizaron polvos de zeolita empleando como fuente de silicio el  $\text{SiO}_2$  extraído de las cáscaras de arroz para estudiar su efecto en la morfología de los cristales obtenidos. En la literatura se encuentran algunos trabajos que reportan la síntesis de zeolitas como la NaA, NaY; NaX o la MFI empleando como fuente de silicio la extraída de las cáscaras de arroz [32-35]. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mediante SEM y DRX para la muestra NaA\_SiArroz\_363\_8 (Tabla 3.1), la cual fue sintetizada empleando las mejores condiciones obtenidas anteriormente (363 K durante 8 horas).

En la Figura 3.12 se muestran los cristales obtenidos para la muestra NaA\_SiArroz\_363\_8, al igual que la muestra NaA\_Asil\_363\_8 ésta presenta una amplia distribución en el tamaño de los cristales, los cuales varían entre  $-0,5$  y  $3 \mu\text{m}$ . Sin embargo, se percibió una diferencia significativa en la morfología de los cristales ya que estos no presentan las aristas truncadas características de la muestra NaA\_Asil\_363\_8. En los cristales de la muestra sintetizada con el  $\text{SiO}_2$ \_Arroz se observó la formación de un cubo perfecto. Esta diferencia puede deberse a las diferentes estructuras, tamaño de partícula y velocidad de dilución de la fuente de silicio en el gel de síntesis; lo cual afecta las condiciones de polimerización, la distribución y el grado de saturación de las especies de silicato en el gel, lo cual podría afectar el número diferente de núcleos (mecanismo de nucleación) así como en una distinta distribución de estos en la matriz del gel de síntesis [29,36,37]. Por otra parte, en la literatura se ha reportado la obtención de diferentes fases zeolíticas mediante modificaciones en las condiciones de extracción del  $\text{SiO}_2$  de las cáscaras de arroz, así como en la temperatura de calcinación de las mismas [32].



**Figura 3.12.** Imágenes SEM de la muestra NaA\_SiArroz\_363\_8. a. Magnificación 2000X, b. Magnificación 6000X. Síntesis a 363 K - 8 h, fuente de silicio SiO<sub>2</sub>Arroz.

En la Figura 3.13 se muestra el difractograma obtenido para la muestra NaA\_SiArroz\_363\_8. Esta muestra presentó un porcentaje de cristalinidad del 88 %; mayor que el porcentaje obtenido para la muestra NaA\_Asil\_363\_8 (80 %) la cual fue sintetizada bajo las mismas condiciones pero empleando Aerosil 200<sup>®</sup> como fuente de silicio. Es conocido que las fuentes de Si y Al, son factores que influyen notablemente en la síntesis de zeolitas [29,38,39]. En este capítulo se estudiaron dos fuentes de silicio diferentes (Aerosil 200<sup>®</sup> y SiO<sub>2</sub>Arroz) sílice comercial y sílice obtenida de residuos agroindustriales de la región, para determinar su efecto en la síntesis de la zeolita NaA. Jiang y colaboradores [29] investigaron el efecto de fuentes de silicio como el TEOS, *fumed* sílice y sílice coloidal en la morfología de los cristales de zeolita NaA a temperatura ambiente, empleando aluminato de sodio como fuente de aluminio. Ellos encontraron que para todas las fuentes de silicio se logró la obtención de la zeolita NaA, con pequeñas diferencias en el tamaño de partícula y morfología de los cristales. Por otro lado, Mohamed y colaboradores. [40] encontraron que para la síntesis de zeolita NaA a 383 K en presencia de diferentes fuentes de silicio, sólo tuvieron éxito cuando emplearon *fumed* sílice, sílice coloidal o metasilicato de sodio; mientras que con TEOS obtuvieron un producto completamente amorfo.



**Figura 3.13.** DRX de la muestra NaA\_SiArroz\_363\_8. Síntesis a 363 K - 8 h, fuente de silicio SiO<sub>2</sub>Arroz.

En la Tabla 3.3 se comparan los resultados de morfología, cristalinidad y tamaño de partícula para todas las muestras sintetizadas a partir de un gel de síntesis concentrado.

**Tabla 3.3.** Resultados de los polvos de zeolita NaA - gel concentrado.

Muestra	Fuente de Silicio	Morfología (Aristas)		Tamaño de los cristales (µm)	Cristalinidad (%)
		Truncadas	Agudas		
NaA_Asil_363_8	Aerosil	X		~1-4	80
NaA_Asil_363_3	Aerosil	X		~2	72
NaA_Asil_333_24	Aerosil	X		~1	83
NaA_SiArroz_363_8	SiO <sub>2</sub> _Arroz		X	~1-4	88

Es conocido que incrementando el tiempo de síntesis, la cristalinidad y el tamaño de partícula se incrementan. Sin embargo, la cristalinidad se ve más afectada por el tiempo de síntesis que por la temperatura [21], como se observó en las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_Asil\_363\_3, la muestra que fue sintetizada durante 8 horas presentó mayor porcentaje de cristalinidad que la que fue sintetizada durante 3 horas bajo las mismas condiciones de síntesis.

### 3.4. SÍNTESIS A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN CLARA

Considerando que la síntesis a partir de una solución clara promueve la formación de la zeolita NaA sobre la superficie del soporte en mayor proporción con respecto al seno de la solución, se procedió a optimizar la síntesis de zeolita NaA a partir de una solución de síntesis clara. El procedimiento de preparación de esta síntesis hidrotérmica se llevó cabo de la siguiente manera: Se prepararon por separado dos soluciones precursoras: La solución de aluminato se preparó disolviendo 21,77 g de NaOH y 0,91 g de  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  en 50,00 mL de agua desionizada. Para la solución de sílice se disolvieron 1,67 g de la fuente de silicio en 50,00 mL de agua desionizada. Se emplearon dos fuentes diferentes, el Aerosil 200<sup>®</sup> y una suspensión coloidal de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS40<sup>®</sup>). Se homogenizaron las dos soluciones por separado y luego la solución de aluminato fue adicionada lentamente a la de silicato; obteniéndose una solución clara con una composición molar de 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :5  $\text{SiO}_2$ :50  $\text{Na}_2\text{O}$ :1000  $\text{H}_2\text{O}$  [41]. Se estudiaron variables tales como, la temperatura, el tiempo de envejecimiento de la solución y el tiempo de síntesis. En la Tabla 3.4 se muestran las diferentes combinaciones de las variables estudiadas; la nomenclatura de las muestras preparadas está dada por: NaA-X-T-Y-Z donde X es la fuente de Si, T es el tiempo de envejecimiento, Y la temperatura de síntesis y Z el tiempo de síntesis.

**Tabla 3.4.** Muestras sintetizadas a partir de una solución clara.

Muestra	Fuente de Silicio	Envejecimiento <sup>1</sup> [h]	Temperatura de síntesis [K]	Tiempo de síntesis [h]
NaA_SC_Asil_20_333_24	Aerosil 200®	20	333	24
NaA_SC_Asil_20_363_8	Aerosil 200®	20	363	8
NaA_SC_Asil_No_363_8	Aerosil 200®	0	363	8
NaA_SC_Ludox_20_333_24	Ludox AS40®	20	333	24

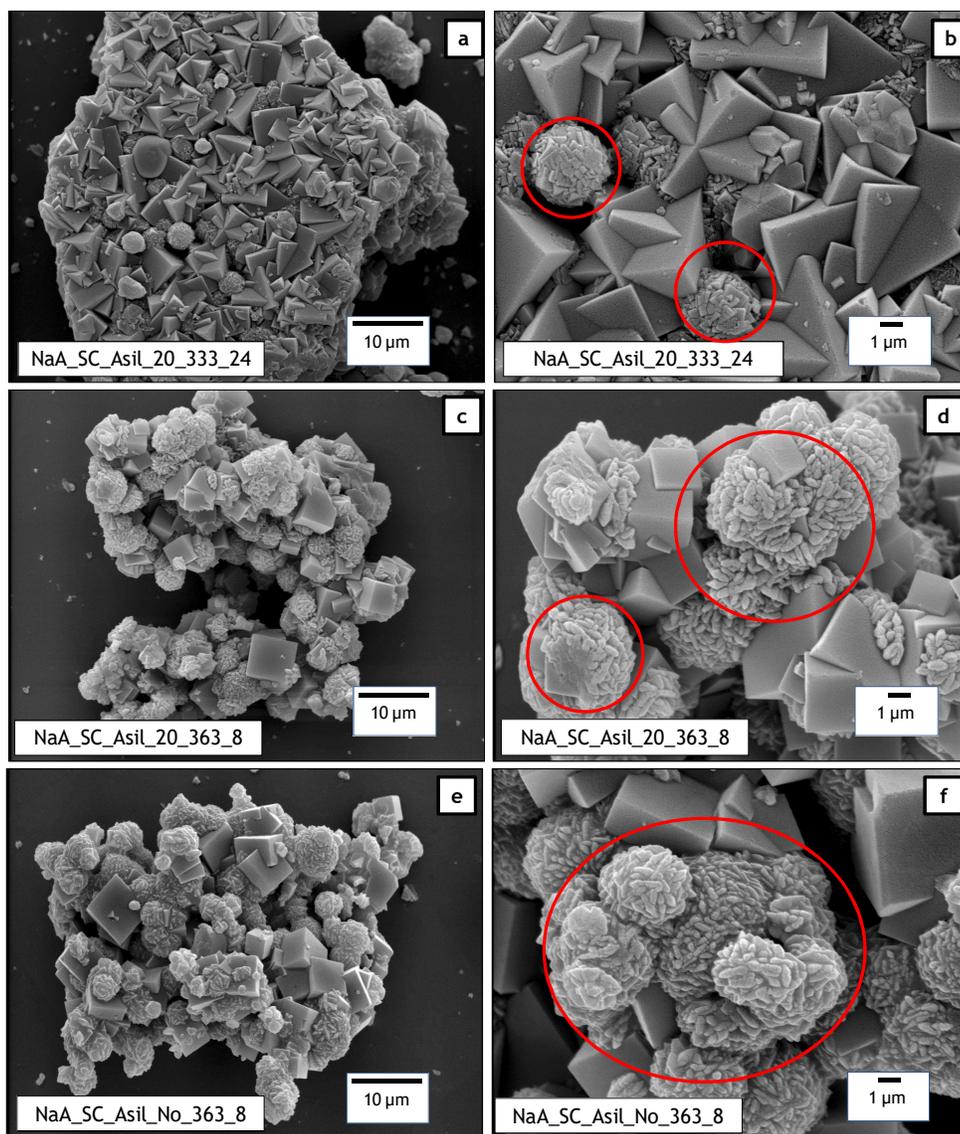
<sup>1</sup> Agitación de la solución de síntesis clara a temperatura ambiente.

### 3.4.1. Fuente de silicio: Aerosil 200®

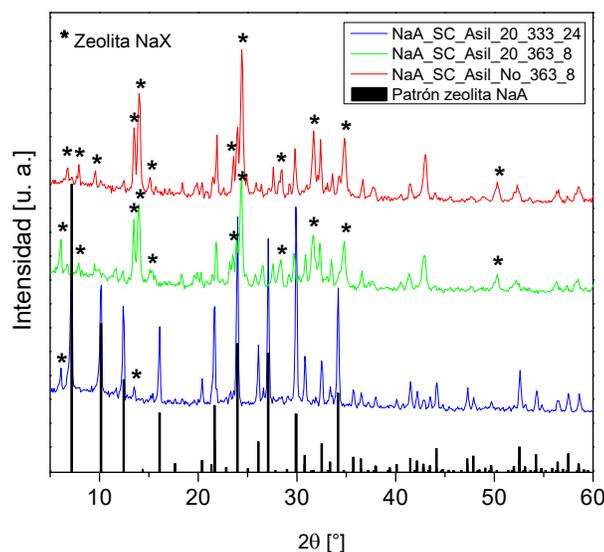
Las características de esta fuente de silicio fueron descritas en la sección 3.3.1.

### Caracterización de los polvos de zeolita

En la Figura 3.14 se presentan las imágenes SEM obtenidas para las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8. En estas se observan los cristales cúbicos característicos de la zeolita NaA, con aristas bien definidas, comparables con los obtenidos en la muestra sintetizada utilizando como fuente de silicio SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras del arroz (Figura 3.12). Sin embargo, también se observa la presencia de cristales con una morfología diferente correspondientes a la fase cristalina de la zeolita NaX (zonas marcadas en rojo). Las muestras sintetizadas a 363 K durante 8 horas, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8, presentaron una mayor proporción de esta fase, Figuras 3.14c,d y 3.14e,f; respectivamente. La muestra NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24, por el contrario exhibió una mayor proporción de la zeolita NaA. En la Figura 3.15 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras preparadas.



**Figura 3.14.** Imágenes SEM de las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8. a, c, y e. 2000X; b, d y f. 6000X.



**Figura 3.15.** Difractograma de las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8.

A partir de los difractogramas de las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8 puede observarse que éstas presentan una mayor proporción de la otra fase zeolítica, resultado que se corresponde con lo observado mediante SEM. Los picos diferentes a la zeolita NaA están ubicados a ángulos  $2\theta$  de:  $6,1^\circ$ - $7,9^\circ$ - $9,63^\circ$ - $13,5^\circ$ - $13,92^\circ$ - $21,5^\circ$ - $23,7^\circ$ - $24,1^\circ$ - $28,2^\circ$ - $50,4^\circ$  para las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8. Estos picos corresponden a la estructura zeolítica FAU, en su forma NaX [28]. Puede observarse también que, en la muestra que no tuvo tiempo de envejecimiento de la solución (NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8), los picos correspondientes a la zeolita NaX poseen una mayor intensidad. Estos resultados coinciden con lo reportado por algunos autores para la síntesis de zeolita NaX (FAU). Yang y colaboradores [42] estudiaron el efecto del tiempo de síntesis y la temperatura en la obtención de zeolita NaX, ellos detectaron la fase cristalina FAU luego de 7 horas de síntesis a 363 K para una relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0,02$ , valor cercano al de la composición molar empleada en las muestras preparadas en esta Tesis, el cual fue de 0,05 y a la misma temperatura de síntesis.

La cristalización de las fases LTA y FAU es muy sensible a los parámetros de síntesis como: alcalinidad, relación Si/Al, tiempo de envejecimiento, temperatura y tiempo de síntesis. Una pequeña variación en estos parámetros resulta en la formación de diferentes fases o mezclas de las mismas. Diferentes autores han reportado resultados similares a los obtenidos en esta tesis, para la síntesis de zeolita NaA a partir de una solución de síntesis clara, obteniendo mezclas de zeolitas NaA, NaX, sodalita o hidroxisodalita [26,43]. Lin y colaboradores [44] sintetizaron películas de zeolita NaA y obtuvieron una mezcla de zeolita NaA, NaX e hidroxisodalita empleando la misma composición molar de esta Tesis, realizando la síntesis en autoclave a 363 K y sin tiempo de envejecimiento previo de la solución. Ellos reportan la formación de la zeolita NaX después de 4 horas de síntesis y el empleo de tiempos más prolongados conllevaron a la formación de la hidroxisodalita, estos resultados los obtuvieron tanto en el soporte como en los polvos sintetizados a las mismas condiciones. Aunque es conocido que la formación de la estructura cristalina FAU requiere tiempos de síntesis más largos debido a sus unidades de construcción D6R, las cuales son más complejas que las de la zeolita NaA [26,45]; las condiciones de síntesis empleadas en las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8 favorecieron la formación simultánea de las zeolitas NaA y NaX. Esto podría atribuirse a que estas estructuras poseen un rango de composiciones molares del gel de síntesis muy acotado para su obtención [26,46]. Rimel y colaboradores [46] estudiaron la cinética de nucleación durante la obtención de una zeolita NaA con una relación Si/Al-2, reportando que sólo con cambiar el tamaño de partícula de la fuente de silicio coloidal (23 nm a 8 nm), la fase zeolítica obtenida cambió de NaA (LTA) a FAU; además encontraron que empleando *fumed* sílice en lugar de coloidal el producto final fue amorfo.

### 3.4.2. Fuente de Silicio: Ludox AS40®

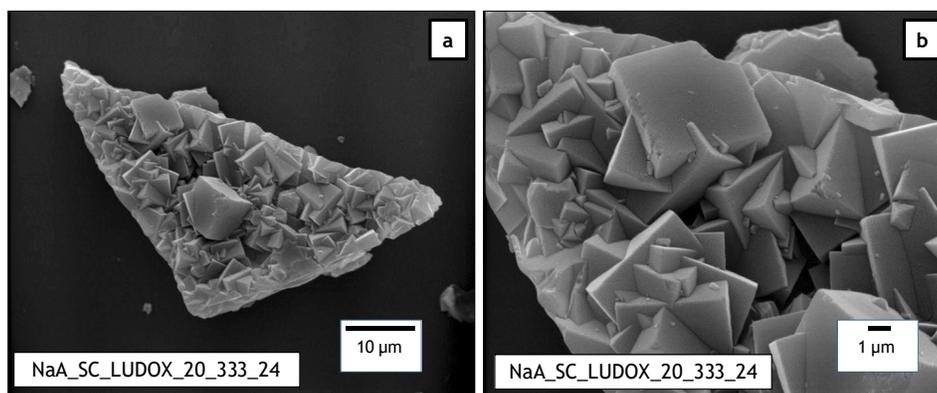
El Ludox AS40® es una sílice coloidal compuesta por partículas de SiO<sub>2</sub> no porosas, aproximadamente esféricas y de tamaño nanométrico (20-24 nm) dispersadas en agua.

Tienen un núcleo de sílice densa y una superficie recubierta por grupos silanoles (Si-OH). Debido a su pequeño tamaño de partícula y gran área superficial, estos grupos silanoles interactúan fuertemente con sustratos metálicos, los cuales se emplean como material de carga en la fabricación de recubrimientos y en muchos ligantes poliméricos y látex. Estas interacciones confieren fuertes propiedades ligantes a diferentes sustratos, proporcionando al recubrimiento mayor resistencia y durabilidad. Al igual que el Aerosil 200<sup>®</sup>, el Ludox AS40<sup>®</sup> es utilizado ampliamente como aditivo en diversas aplicaciones, por ejemplo en: recubrimientos y pinturas emulsionadas, recubrimientos de silicato para mampostería, pre-tratamientos anti-corrosivos de metales, entre otros. El Ludox AS40<sup>®</sup> utilizado en esta Tesis para la síntesis de la zeolita NaA, es una suspensión acuosa al 40 % en peso de SiO<sub>2</sub> con un pH de ~9,6; una relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O entre el 160 y 270 y una superficie específica de 129 - 151 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

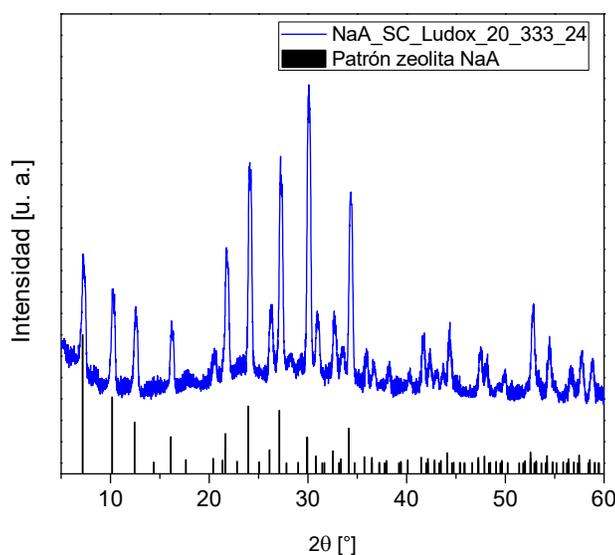
### **Caracterización de los polvos de zeolita**

Como se mencionó anteriormente la fuente de silicio es uno de los factores que afecta el producto cristalino obtenido en la síntesis de zeolitas [29,38,39]; por esta razón, se decidió sintetizar la zeolita NaA bajo las mejores condiciones obtenidas en la sección 3.4.1 empleando como fuente de silicio el Ludox AS40<sup>®</sup>. En la Figura 3.16 se presentan las imágenes SEM obtenidas para la muestra NaA\_SC\_Ludox\_20\_333\_24, la cual fue envejecida 20 horas y sintetizada a 333 K durante 24 horas. En esta pueden observarse los cubos correspondientes a la morfología de la zeolita NaA y la total ausencia de los cristales de zeolita FAU presentes en las muestras NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8 (Figura 3.14).

Mediante DRX se confirmó lo observado en las micrografías de SEM, en la Figura 3.17 se muestra el difractograma obtenido, en este pueden distinguirse todos los picos correspondientes a la zeolita NaA y se descarta la presencia de otra fase cristalina. El porcentaje de cristalinidad obtenido en esta muestra fue del 79%.



**Figura 3.16.** Imágenes SEM de la muestra NaA\_SC\_Ludox\_20\_333\_24. Envejecida 20 h a temperatura ambiente y sintetizada a 333 K - 24 h. a. 2000X; b. 6000X.



**Figura 3.17.** Difractograma de la muestra NaA\_SC\_Ludox\_20\_333\_24. Envejecida 20 h a temperatura ambiente y sintetizada a 333 K - 24 h.

Como se mencionó anteriormente, para las muestras sintetizadas a partir de un gel concentrado, propiedades inherentes a la fuente de silicio, como lo son el tamaño de partícula y la velocidad de dilución de esta en la solución de síntesis afectan directamente las condiciones de polimerización (cristalización), la distribución y el grado de saturación de las especies de silicato en la solución de

síntesis, lo cual provee un número diferente de núcleos así como en una distinta distribución de estos en la matriz del gel de síntesis [29,36,37]. A partir de los resultados obtenidos empleando el Ludox AS40<sup>®</sup> en la síntesis de zeolita NaA, podría decirse que esta fuente de silicio favorece la nucleación de los cristales de zeolita NaA frente a la NaX. Por otro lado, Artioli y Grizzetti [47] reportaron que el tiempo de envejecimiento (realizado a temperatura ambiente) de la solución clara también afecta directamente la velocidad de nucleación. Este resultado es coherente con lo encontrado en esta Tesis mediante los estudios de SEM y DRX para los polvos sintetizados a partir de una solución clara. A partir de las Figuras 3.16 y 3.17 (SEM y DRX) de la muestra sintetizada con Ludox AS40<sup>®</sup> se evidenció la correcta formación de la zeolita NaA, sin la presencia de otra fase cristalina. Las condiciones de síntesis óptimas a partir de una solución clara fueron: 20 h de tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente y 24 h de síntesis a 333 K. Estos resultados son prometedores para la preparación de membranas de zeolita NaA sobre soportes porosos de acero inoxidable para ser aplicadas en procesos de separación de gases.

### 3.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS POLVOS DE ZEOLITA NaA SINTETIZADOS

Mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) se determinaron las relaciones de Si/Al y Na/Al de todas las muestras sintetizadas en este Capítulo. En la Tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos. Puede verse que todas las muestras presentaron relaciones Si/Al cercanas a la teórica de la zeolita NaA (Si/Al = 1). Analizando las muestras sintetizadas a partir de una solución clara en las cuales se observó la presencia de las fases cristalinas NaA y NaX no se encontró una diferencia significativa en las relaciones Si/Al y Na/Al puesto que ambas zeolitas poseen relaciones molares muy similares [26,46] y al ser una técnica de caracterización volumétrica no se percibió una diferencia significativa en los resultados obtenidos para cada fase. Por otro lado puede verse que los polvos sintetizados a partir de una solución clara presentaron una relación Na/Al mayor que los que se obtuvieron a partir de un gel concentrado, esto probablemente debido al exceso de NaOH requerido para formar una solución clara.

**Tabla 3.5.** Relaciones Si/Al y Na/Al para todas las muestras de zeolita NaA (FRX).

Muestra	Relación Si/Al	Relación Na/Al
NaA_Asil_363_8	1,21	1,14
NaA_Asil_363_3	1,21	1,11
NaA_Asil_333_24	1,20	1,09
NaA_SiArroz_363_8	1,17	1,16
NaA_SC_Asil_20_333_24	1,21	1,54
NaA_SC_Asil_20_363_8	0,91	0,99
NaA_SC_Asil_0_363_8	1,18	1,44
NaA_SC_Ludox_20_333_24	1,17	1,65

### 3.6. CONCLUSIONES

Se logró la obtención de la zeolita NaA pura a partir de un gel de síntesis concentrado y sin la utilización de agentes estructurantes o precursores orgánicos en todas las muestras preparadas. Al variarse el tiempo y disminuir la temperatura de síntesis se obtuvieron cristales más pequeños y con una estrecha distribución de tamaño, lo cual se observó mediante SEM para la muestra NaA\_Asil\_333\_24 en comparación con las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_Asil\_363\_3. La fuente de silicio evidenció tener una fuerte influencia en la morfología de los cristales; obteniéndose cubos de aristas truncadas cuando se empleó Aerosil 200 y cubos perfectos cuando se utilizó SiO<sub>2</sub>Arroz. En cuanto a la distribución de tamaño no se observó una influencia significativa de la fuente de silicio, lo cual indica que esta es mayormente influenciada por la temperatura y el tiempo de síntesis. Para las muestras NaA\_Asil\_363\_8 y NaA\_SiArroz\_363\_8 se obtuvieron cristales con un tamaño aproximado de 1  $\mu\text{m}$  - 4  $\mu\text{m}$ .

Para las síntesis realizadas a partir de una solución clara se obtuvo una mezcla de fases de las zeolitas NaX y NaA en todas las muestras preparadas con Aerosil 200<sup>®</sup>, (NaA\_SC\_Asil\_No\_363\_8, NaA\_SC\_Asil\_20\_363\_8 y NaA\_SC\_Asil\_20\_333\_24). Sin embargo, se logró la obtención de la zeolita NaA pura cuando se empleó como fuente de silicio el Ludox AS40<sup>®</sup>, 20 horas de tiempo de envejecimiento y síntesis a 333 K durante 24 horas. Lo anterior demostró que el tiempo de envejecimiento es una variable importante en la obtención de la zeolita NaA a partir de una solución de síntesis clara debido a la baja concentración de los precursores. La morfología de los cristales obtenidos fue similar a la que se logró en la muestra NaA\_SiArroz\_363\_8, donde se observaron cubos perfectos.

### 3.7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Anderson, M. W., Agger, J. R., Thornton, J. T., & Forsyth, N. (1996). Crystal growth in zeolite Y revealed by atomic force microscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(11), 1210-1213.

[2] Agger, J. R., Pervaiz, N., Cheetham, A. K., & Anderson, M. W. (1998). Crystallization in zeolite A studied by atomic force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 120(41), 10754-10759.

[3] Dumrul, S., Bazzana, S., Warzywoda, J., Biederman, R. R., & Sacco, A. (2002). Imaging of crystal growth-induced fine surface features in zeolite A by atomic force microscopy. *Microporous and mesoporous materials*, 54(1), 79-88.

[4] Wakihara, T., & Okubo, T. (2004). Crystal growth behavior of zeolites elucidated by atomic force microscopy. *Journal of chemical engineering of Japan*, 37(5), 669-674.

[5] Cundy, C. S., Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and mesoporous materials*, 82(1), 1-78.

[6] Zaidi, A., Sameen, S., & Rohani, S. (2005). Progress towards a dry process for the synthesis of zeolite-a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 21(5), 265-306.

[7] Cundy, C. S., Lowe, B. M., & Sinclair, D. M. (1990). Direct measurements of the crystal growth rate and nucleation behaviour of silicalite, a zeolitic silica polymorph. *Journal of crystal growth*, 100(1), 189-202.

[8] Cundy, C. S., Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, 103(3), 663-702.

- [9] Cheng, C.-H., Shantz, D. F. (2005). Nanoparticle formation and zeolite growth in TEOS/organocation/water solutions. *Journal of physical chemistry B*, 109(15), 7266-7274.
- [10] Subotic, B., Bronic, J., and Jelic, T. A. (2009). Theoretical and Practical Aspects of Zeolite Nucleation. *Ordered Porous Materials*, 127-185.
- [11] Mintova, S., Olson, N.H., Valtchev, V., & Bein, T. (1999). Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature. *Science*, 283(5404), 958-960.
- [12] Ríos, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science* 42(3) 446-454.
- [13] Renzo, F.D. (1998). Zeolites as tailor-made catalysts: control of the crystal size. *Microporous and Mesoporous Materials* 41 (1) 37-40.
- [14] Huang, Y., Yao, J.F., Zhang, X.Y., Kong, C.H. Chen, D.X. Liu, H.Y., Tsapatsis, M., Hill, M.R., Hill, A.J., Wang, H.T. (2011). Role of ethanol in sodalite crystallization in an ethanol-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. *CrystEngComm*, 13 (14) 4714-4722.
- [15] Cui, X.M., He, Y., Liu, L.P., Chen, J.Y. (2011). NaA zeolite synthesis from geopolymer precursor. *MRS Communications*, 1 (1) 49-51.
- [16] Kosanović, C., Jelić, T.A., Bronić, J., Kralj, D., Subotić, B. (2011). Chemically controlled particulate properties of zeolites: towards the face-less particles of zeolite A. Part 1. Influence of the batch molar ratio  $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]_b$  on the size and shape of zeolite A crystals. *Microporous and Mesoporous Materials* 137 (1) 72-82.
- [17] Alkan, M., Hopa, Ç. Yilmaz, Z., Güler, H. (2005). The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86 (1-3) 176-184.
- [18] Bosnar, S., Bronić, J. Brlek, Đ., Subotić, B. (2011). Chemically controlled particulate properties of zeolites: towards the face-less particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction

mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (1) 389-397.

[19] Bronić, J., Palčić, A., Subotić, B., Itani, L., Valtchev, V. (2012). Influence of alkalinity of the starting system on size and morphology of the zeolite A crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2-3) 973-976.

[20] AntoniĆ, T., Subotić, B., Stubičar, N. (1997). Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: part 1: influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A. *Zeolites*, 18 (2-3) 291-300.

[21] Bayati, B., Babaluo, A. A., Karimi, R. (2008). Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. *Journal of the European ceramic society*, 28 (14), 2653-2657.

[22] Kazemian, H., Modarress, H., Kazemi, M., Farhadi, F. (2009). Synthesis of submicron zeolite LTA particles from natural clinoptilolite and industrial grade chemicals using one stage procedure, *Powder Technology* 196 (1) 22-25.

[23] Grujić, E., Subotić, B., Despotović, L.J.A. (1989). Transformation of zeolite A into hydroxysodalite. III. The Influence of temperature on the kinetics of transformation. *Studies in Surface Science and Catalysis* 49, 261-270. In *Zeolites: Facts, Figures, Future part A - Proceedings of the 8th International zeolite conference*.

[24] Subotić, B., Škrčić, D., Šmit, I., Sekovanić, L. (1980) Transformation of zeolite A into hydroxysodalite: I. An approach to the mechanism of transformation and its experimental evaluation. *Journal of Crystal Growth*, 50 (2) 498-508.

[25] Subotić, B., Šmit, I., Madžija, O., Sekovanić, L. (1982). Kinetic study of the transformation of zeolite A into zeolite P, *Zeolites* 2(2) 135-142.

[26] Liu, X-dong., Wang, Y-pin., Cui, X-min., He, Y., Jin, M. (2013). Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. *Powder technology*, 243, 184-193.

[27] Bosko, M.L., Ojeda, F., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. (2009). NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes. *Journal of membrane science*, 331(1-2) 57-65.

[28] International Zeolites Association (IZA). Database of zeolite structures. URL <http://www.iza-structure.org/databases/>

[29] Zhang, X., Tang, D., Jiang, G. (2013). Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. *Advanced Powder Technology*, 24(3), 689-696.

[30] Quiceno Villada, D. and Mosquera Gutierrez, M. (2010). *Alternativas Tecnológicas para el uso de la cascarilla de arroz como combustible*. Ingeniería. Universidad Autónoma de occidente-Facultad de Ingeniería-Departamento de Ingeniería Energética y Mecánica.

[31] Sierra Aguilar, J. (2009). *Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia*. Ingeniería. Universidad de Sucre-Facultad de Ingeniería-Departamento de Ingeniería Agrícola.

[32] Tan, W. C., Yap, S. Y., Matsumoto, A., Othman, R., Yeoh, F. Y. (2011). Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaY from rice husk ash. *Adsorption*, 17(5), 863-868.

[33] Katsuki, H., Komarneni, S. (2009). Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7), 1749-1753.

[34] Dey, K. P., Ghosh, S., Naskar, M. K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Ceramics International*, 39(2), 2153-2157.

[35] Petkowicz, D. I., Rigo, R. T., Radtke, C., Pergher, S. B., dos Santos, J. H. (2008). Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1), 548-554.

[36] Li, Q.H., Mihailova, B., Creaser, D., Sterte, J. (2001). Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1, *Microporous and mesoporous materials*, 43(1), 51-59.

- [37] Mintova, S., Valtchev, V. (2002). Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study, *Microporous and mesoporous materials*, 55(2), 171-179.
- [38] Hamilton, K.E., Coker, E.N., Sacco Jr. A., Dixon, A.G., Thompson, R.W. (1993). The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX, *Zeolites*, 13(), 645-653.
- [39] Round, C.I., Hill, S.J., Latham, K., Williams, C.D. (1997). The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents, *Microporous Materials*, 11 (3), 213-225.
- [40] Mohamed, R. M., Ismail, A. A., Kini, G., Ibrahim, I. A., Koopman, B. (2009). Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1), 87-92.
- [41] Huang, A., Liang, F., Steinbach, F., Caro, J. (2010). Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Journal of membrane science*, 350(1-2), 5-9.
- [42] Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., Yang, R. (2013). Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, 235, 322-328.
- [43] Zhang, X., Tong, D., Jia, W., Tang, D., Xinyang Li, X., Yang, R. (2014). Studies on room-temperature synthesis of zeolite NaA. *Materials Research Bulletin*, 52, 96-102.
- [44] Xu, X., Yang, W., Liu, J., Lin, L. (2001). Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 43(3), 299-311
- [45] Wang, C.F., Li, J.S., Wang, L.J., Sun, X.Y. (2008). Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *Journal of Hazardous Materials* 155, 58-64.
- [46] Conato, M.T., Oleksiak, M.D., McGrail, B.P., Motkurib, R. K., Rimer, J. D. (2015). Framework stabilization of Si-rich LTA zeolite prepared in organic-free media. *Chemical Communications*, 51, 269-272.

[47] Grizzetti, R., Artioli, G. (2002). Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD. *Microporous and Mesoporous Materials*, 54(1-2) 105-112.

# CAPÍTULO 4

---

*Síntesis de membranas compuestas de  
zeolita NaA*



#### 4.1. RESUMEN

En este Capítulo se detallan las etapas de preparación de las membranas compuestas de zeolita NaA, las cuales se sintetizaron hidrotérmicamente mediante el método de crecimiento secundario, empleando un gel de síntesis concentrado o una solución clara bajo las condiciones de síntesis presentadas en el Capítulo 3. Se utilizaron como soportes discos porosos de acero inoxidable (SS por sus siglas en inglés) de 0,2  $\mu\text{m}$ , los cuales fueron lavados y calcinados previo a la deposición de la película de zeolita NaA. Se emplearon distintas suspensiones de semillas para sembrar el soporte, las cuales se obtuvieron variando la temperatura de síntesis, tiempo de envejecimiento del gel de síntesis y el tamaño de los cristales (determinado mediante la técnica de dispersión dinámica de luz). Posteriormente, se optimizó el procedimiento de siembra del soporte, evaluando el tiempo de inmersión y la cantidad de ciclos necesarios para obtener la cantidad de semillas apropiada en el soporte.

Para el caso de gel concentrado, se evaluó el efecto del tiempo de síntesis en la preparación de las membranas, comparándose dos tiempos: 3 y 8 horas. También se estudió el efecto de la fuente de silicio (Aerosil 200<sup>®</sup> o SiO<sub>2</sub> extraído de la cáscara de arroz) utilizada en la morfología de la membrana. En cuanto a la solución clara, se emplearon el Aerosil 200<sup>®</sup> y el Ludox AS40<sup>®</sup> como fuentes de silicio.

Por otro lado y con el objetivo de mejorar tanto la adhesión entre la capa de zeolita y el soporte; se sintetizaron membranas con una modificación adicional al lavado y calcinación del soporte. Después de la siembra, el soporte se trató con una solución del agente ligante 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) en tolueno. Esta modificación se realizó tanto para las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado como para las obtenidas a partir de una solución clara. Además, se estudió el efecto de aplicar vacío en todas las etapas de síntesis o sólo en la última etapa.

Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) se comprobó la formación de la película de zeolita NaA sobre el soporte. En ningún caso se detectó la formación de otra fase cristalina.

## 4.2. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de las membranas de zeolita compuestas dependen significativamente de la estructura y de las características químicas y físicas del soporte. Por lo tanto, teniendo en cuenta factores tales como; el costo, la conductividad térmica, el fácil ensamblaje, la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica, el acero inoxidable es un soporte muy prometedor para sintetizar este tipo de membranas. Dentro de estos factores, el costo del soporte es uno de los principales a tener en cuenta puesto que, aproximadamente el 70% del costo final de la membrana corresponde al soporte. Además, los soportes cerámicos son más costosos que los de acero inoxidable y difíciles de sellar en el módulo de permeación.

Las membranas de zeolita son materiales prometedores para ser aplicados en la purificación de hidrógeno a partir de varios procesos [1,2] debido a que poseen propiedades como: una estructura porosa uniforme, alta capacidad de adsorción, actividad catalítica, estabilidad térmica y resistencia química. Diferentes tipos de zeolitas como la MFI [3,4], DDR [5], LTA [6] y FAU [7] han sido reportadas como membranas para la purificación de líquidos o gases. La selección de la estructura de zeolita adecuada para una aplicación particular depende de la afinidad de la zeolita hacia las moléculas específicas a separar. La estructura LTA es especialmente atractiva teniendo en cuenta su marco hidrofílico y pequeño tamaño de poro (0,4 nm). Las membranas de zeolita NaA se utilizan principalmente en la deshidratación de soluciones orgánicas por pervaporación o permeación de vapor [8]. Además, estas membranas poseen potencial para la separación de una molécula pequeña como el hidrógeno ( $H_2$ ); sin embargo, hay pocas publicaciones que reportan membranas de zeolita NaA con altos factores de separación. De acuerdo con la composición de gel, la síntesis hidrotérmica de zeolita NaA puede ser clasificada en: *i*) gel concentrado, *ii*) solución clara sin agente estructurante y *iii*) solución clara con un agente estructurante [9].

Utilizando un gel concentrado a través de las diferentes etapas de síntesis, se ha reportado la obtención de una capa de zeolita NaA continua con buen inter-crecimiento en la superficie de tubos cerámicos. Por otra parte, cuando en estas membranas, la última etapa de síntesis se llevó a cabo mediante

una solución clara, se observó una capa de cristales de zeolita débilmente intercrecida [9].

La síntesis de membranas de zeolita soportadas y sin defectos es todavía un reto a pesar de que se han desarrollado diferentes métodos para mejorar la calidad (obtención de películas de zeolitas continuas y libres de defectos) de las películas. El método de preparación más prometedor para las membranas de zeolita es el de crecimiento secundario [10,11]; en el cual, primero se cubre la superficie del soporte con una capa de semillas (pequeños cristales) de zeolita. Posteriormente, se lleva a cabo el tratamiento hidrotérmico en el soporte sembrado para favorecer el crecimiento de los cristales que formarán la película y promover la formación de la fase deseada. Desacoplar las etapas de nucleación y crecimiento de los cristales de zeolita, permite la optimización de las condiciones de cada etapa en forma independiente. Esta metodología mejora la cinética de cristalización, evitando la etapa de nucleación y tiene ventajas importantes, por ejemplo: tiempos de síntesis más cortos para lograr una película de zeolita continua sobre el soporte, se puede lograr fácilmente una orientación preferencial y películas de zeolita más delgadas [12]. Por lo tanto, este método tiene ventajas potenciales en términos de reproducibilidad y control de la estructura de la membrana si se compara con el método de síntesis *in-situ* [13]. La cantidad de semillas y su distribución en la superficie deben ser óptimas considerando que estas actúan como núcleos para el crecimiento de la película de zeolita; en consecuencia, el tamaño de las semillas, la orientación y su distribución en el soporte son variables significativas para el control de la morfología de la membrana.

La rugosidad y la naturaleza de la superficie del soporte tienen un marcado efecto sobre la calidad de las membranas de zeolita; que influyen directamente en la velocidad de nucleación, el crecimiento de los cristales y la adherencia entre la película de zeolita y el soporte. La mayoría de las membranas de zeolita NaA reportadas en la literatura se han sintetizado en la superficie de soportes cerámicos (discos y tubos). Sin embargo, para aplicaciones prácticas de las membranas, el empleo de soportes porosos de acero inoxidable es más prometedor, debido a que el escalamiento y el ensamblaje en el módulo de permeación podrían ser más factibles. Sin embargo, a causa de las notables

diferencias (coeficiente de expansión, rugosidad, dureza, entre otras) entre las propiedades superficiales del acero inoxidable (SS) y las zeolitas, es difícil que las películas de zeolita crezcan de forma homogénea en la superficie de este. Además, los soportes de SS presentan algunos inconvenientes, tales como una elevada rugosidad y un amplio rango de tamaño de poro en la superficie, que dificultan la formación de una película continua de zeolita. Para resolver estos problemas, es necesario desarrollar procesos adecuados para modificar la superficie del soporte a fin de que sea apto para el crecimiento de la capa de zeolita. Mediante el empleo de agentes ligantes como APTES o el 1,4-diisocianato (DIC-4) entre soportes de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la película de zeolita se ha mejorado la adherencia de las membranas compuestas [14,15]. Caro et al [16] reportaron que la modificación con APTES promueve la nucleación y el crecimiento de la capa de zeolita y que puede proporcionar una barrera protectora para evitar la disolución y la transformación de la capa de zeolita depositada previamente durante la síntesis hidrotérmica posterior, logrando membranas con propiedades permoselectivas mejoradas.

Como es conocido, el uso de estructurantes orgánicos durante la síntesis requiere la aplicación de tratamientos post-síntesis para eliminar el estructurante orgánico ocluido en los poros de la zeolita; tratamiento que puede reducir el rendimiento de la membrana debido a la formación de defectos causados por las altas temperaturas requeridas para la descomposición de estos. Sumado a lo anterior, este tratamiento incide fuertemente en el costo de producción de materiales a gran escala.

En este Capítulo, se presenta la caracterización estructural y morfológica de membranas de zeolita NaA sintetizadas en la superficie de discos porosos de acero inoxidable empleando rutas de síntesis libres de agentes estructurantes.

### 4.3. SÍNTESIS DE LAS MEMBRANAS DE ZEOLITA

Las membranas de zeolita NaA fueron sintetizadas hidrotérmicamente sobre la superficie del soporte empleando el método de crecimiento secundario. Esta técnica fue seleccionada porque permite separar las etapas de nucleación y de crecimiento de la película zeolítica sobre el soporte, permitiendo obtener membranas más homogéneas y de menor espesor que las que se obtienen por síntesis directa. El crecimiento secundario inducido por la siembra del soporte ha sido utilizado comúnmente en la síntesis de membranas de zeolita NaA. Se ha encontrado que la etapa de siembra puede afectar el desarrollo de la membrana y que esta puede mejorar la reproducibilidad de la síntesis [17]. Sin embargo, la siembra no es el único factor importante en la síntesis de membranas de zeolitas. Otros factores como la alcalinidad y la fuente de silicio empleadas en el gel de síntesis, así como las condiciones de reacción también inciden en la calidad de la membrana obtenida [18-22]. En este Capítulo se estudió la influencia de la fuente de silicio en la morfología de las membranas sintetizadas empleando las mismas condiciones de síntesis de los polvos previamente estudiados.

Se emplearon dos rutas de síntesis diferentes: gel concentrado y solución clara y en ambas se estudió el efecto de la fuente de silicio sobre la morfología de las membranas obtenidas. Para el caso de gel concentrado se probaron el Aerosil 200<sup>®</sup> y el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz. Por su parte, para la solución clara se emplearon el Aerosil 200<sup>®</sup> y la sílice coloidal Ludox AS40<sup>®</sup>. Con el objetivo de mejorar la calidad y homogeneidad de las películas obtenidas, la síntesis fue repetida hasta que no se detectó flujo de N<sub>2</sub> a través de la membrana, medido a temperatura ambiente y una diferencia de presión ( $\Delta P$ ) de 100 kPa, en la Figura 4.1 se muestra esquemáticamente el proceso de obtención de las membranas.

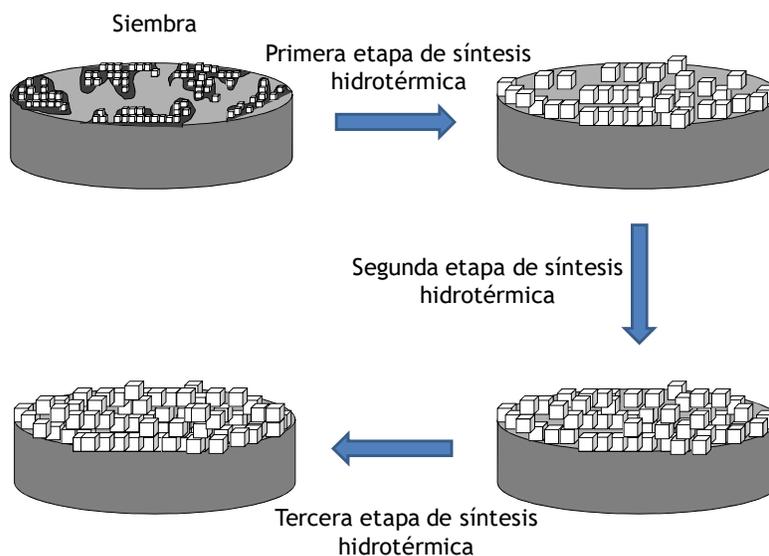
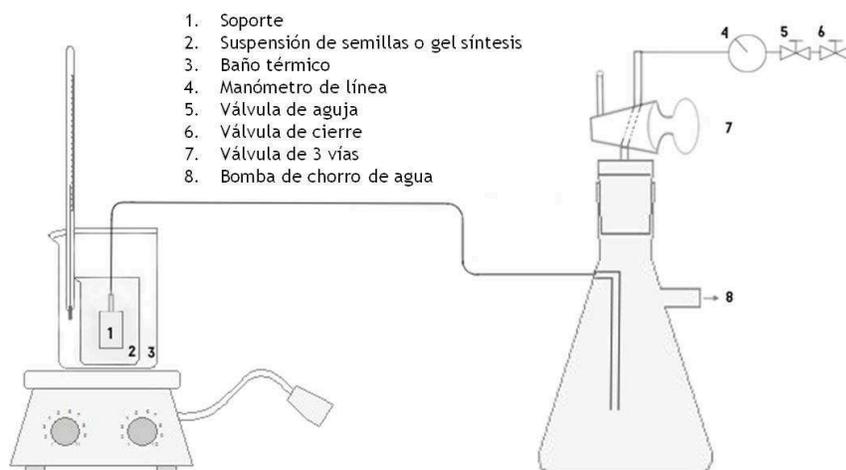


Figura 4.1. Esquema del crecimiento de la película de zeolita NaA.

#### 4.3.1. Optimización de la siembra del soporte de SS

La optimización de la siembra se realizó en dos etapas. Primero se optimizaron las condiciones de síntesis de las semillas o núcleos de zeolita NaA para la obtención de las suspensiones y posteriormente se evaluaron las mejores condiciones de siembra realizada mediante inmersión asistida con vacío (concentración de la suspensión de semillas, ciclos de siembra). En la Figura 4.2 se muestra el montaje empleado para la siembra y la síntesis hidrotérmica llevada a cabo sobre los soportes de SS. Es importante aclarar que la siembra se realizó a temperatura ambiente.



**Figura 4.2.** Esquema del montaje de vacío utilizado para la siembra o síntesis.

### **Optimización de la síntesis de las semillas de zeolita NaA**

Las semillas o núcleos utilizados para la siembra, son cristales de tamaño nanométrico dispersados de manera tal que formen una suspensión coloidal estable. Éstos generalmente son sintetizados a bajas temperaturas considerando lo reportado por diferentes grupos para el caso de la silicalita-1 [23,24]. Dependiendo de la temperatura de síntesis seleccionada, el período de inducción y síntesis puede ser extenso. El tamaño de las semillas, homogeneidad y rendimiento puede ser controlado mediante el tiempo de envejecimiento del gel de síntesis y la temperatura de síntesis [25]. El producto obtenido luego de la síntesis hidrotérmica es separado mediante centrifugaciones sucesivas. El contenido de sólidos y el pH de la suspensión de semillas son ajustados mediante la re-dispersión del producto de síntesis [26].

En el desarrollo de esta Tesis se estudiaron diferentes variables para la obtención de los núcleos de zeolita NaA que se utilizaron como semillas en la siembra del soporte. Se preparó un gel de composición molar  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:1,92 \text{ SiO}_2:3,16 \text{ Na}_2\text{O}:134 \text{ H}_2\text{O}$ . A partir de este gel se estudió en primera instancia el efecto del tiempo de envejecimiento de este, probándose tiempos de 24 y 48

horas, durante los cuales el gel fue mantenido bajo agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente, se evaluó el efecto de la temperatura de síntesis, para lo cual se sintetizaron muestras a 333 y 353 K durante 8 horas: *i*) gel envejecido 24 horas y sintetizado a 333 o 353 K; GE24\_333 y GE24\_353, respectivamente. *ii*) gel envejecido 48 horas y sintetizado a 333 o 353 K; GE48\_333 y GE48\_353, respectivamente. El polvo de zeolita obtenido fue lavado con H<sub>2</sub>O desionizada y separado mediante centrifugación repetidas veces hasta que el pH fue menor a 8. También se realizó una síntesis de zeolita en polvo empleando la composición molar del gel concentrado 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3,5 SiO<sub>2</sub>:8,4 Na<sub>2</sub>O:268 H<sub>2</sub>O y una temperatura de síntesis de 353 K (GC\_353), siguiendo el mismo procedimiento de preparación que se describió en Capítulo 3. Esta síntesis a menor temperatura se realizó con el objetivo de obtener cristales de zeolita NaA de menor tamaño para que pudieran emplearse como semillas en la siembra del soporte. En la Tabla 4.1 se resumen las muestras preparadas con las condiciones de síntesis estudiadas.

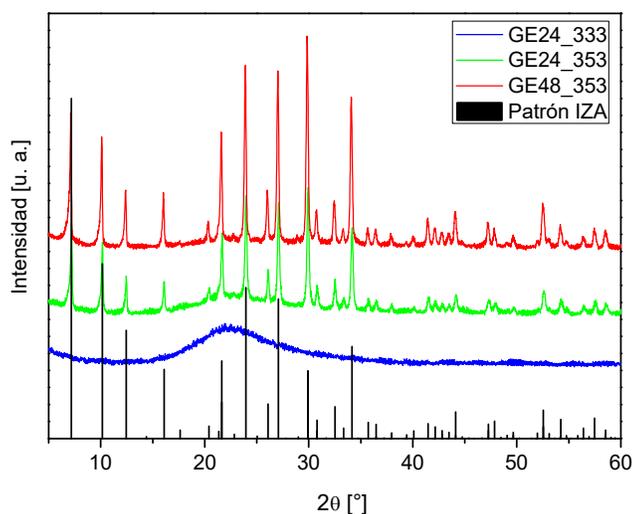
**Tabla 4.1.** Variables estudiadas en la síntesis de las semillas de zeolita NaA.

Cristales <sup>a</sup>	Tiempo de envejecimiento [h]	Temperatura de síntesis [K]
GC_353	0	353
GE24_333	24	333
GE24_353	24	353
GE48_333	48	333
GE48_353	48	353

<sup>a</sup> Tiempo de síntesis 8 horas.

Mediante DRX de los polvos obtenidos para cada condición de síntesis mostrada en la Tabla 4.1 se estudió la formación de la zeolita NaA. En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras GE24\_333, GE24\_353 y GE48\_353; el difractograma para la muestra GE48\_333 no se muestra puesto que el resultado fue el mismo que para la GE24\_333.

En los difractogramas puede observarse que todas las síntesis realizadas a 353 K presentaron la formación de la zeolita NaA (GE24\_353 y GE48\_353); mientras que las muestras que fueron sintetizadas a 333 K no exhibieron la formación de ninguna fase cristalina, presentando el halo característico de material amorfo de la sílice.



**Figura 4.3.** Difractogramas de las semillas de zeolita NaA sintetizadas.

En cuanto al tiempo de envejecimiento del gel, se observó una notable mejora en la cristalinidad del polvo de zeolita obtenido cuando este fue envejecido 48 h. A partir de los resultados de DRX puede observarse que las semillas GE48\_353 presentan una mayor cristalinidad teniendo en cuenta la intensidad de los picos y que el halo amorfo que se presenta entre los ángulos  $2\theta$  de  $15^\circ$  y  $30^\circ$  disminuye comparado con GE24\_353. Además, se determinó el porcentaje de cristalinidad de cada una de las muestras; la GE48\_353 presentó un

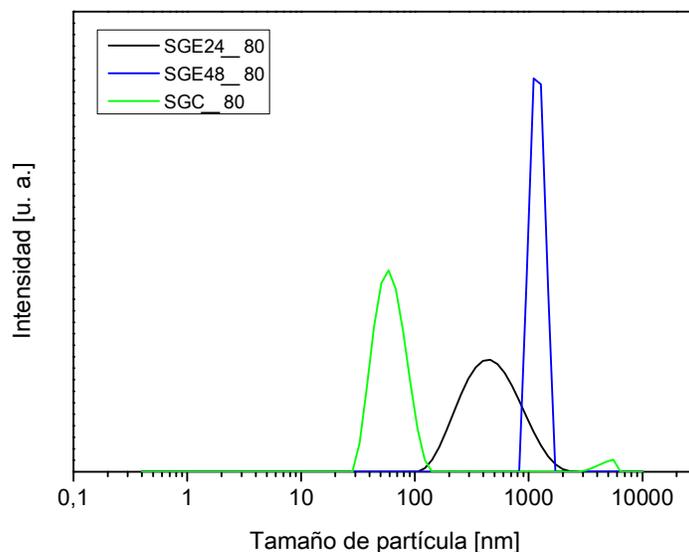
79 % de cristalinidad frente a un 68 % de la GE24\_353. Bosch y colaboradores [25] estudiaron el efecto del tiempo de envejecimiento en la síntesis de pequeños cristales de zeolita NaA empleando un gel con una composición molar de  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:1,2 \text{ SiO}_2:2,5 \text{ NaO}_2:145 \text{ H}_2\text{O}$  en ausencia de estructurantes orgánicos. Ellos encontraron que las propiedades morfológicas de la zeolita NaA dependen fuertemente del tiempo de envejecimiento.

### **Preparación y caracterización de las suspensiones de semillas**

Teniendo en cuenta lo observado mediante DRX se prepararon 3 suspensiones de semillas diferentes: SGC\_353, SGE24\_353 y SGE48\_353. La suspensión SGC\_353 fue preparada dispersando en ultrasonido 2 g del polvo de zeolita en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada durante 10 minutos y luego centrifugada a 800 rpm durante 5 minutos. Lo anterior se realizó con el objetivo de obtener en suspensión solo los cristales más pequeños para emplearlos como semillas en la siembra del soporte. Las suspensiones SGE24\_353 y SGE48\_353 fueron preparadas re-dispersando el producto de síntesis de las muestras GE24\_353 y GE48\_353, respectivamente. Con el objetivo de realizar una comparación directa entre las suspensiones SGE24\_353 y SGE48\_353, se ajustaron las condiciones de centrifugación y dilución para que estas presentaran igual concentración.

Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se determinó el tamaño de partícula de las suspensiones SGE24\_353, SGE48\_353 y SGC\_353. En la Figura 4.4 se muestran las distribuciones obtenidas. La suspensión SGC\_353 mostró dos tamaños promedio de partícula representativos. El menor tamaño promedio de partícula fue de  $0,056 \mu\text{m}$ , con una amplia distribución y una pequeña proporción de partículas de  $5,59 \mu\text{m}$ . La suspensión SGE24\_353 presentó un tamaño promedio de partícula de  $0,39 \mu\text{m}$  con una amplia distribución, lo cual puede verse en la curva obtenida para esta muestra. Por el contrario, la suspensión GE48\_353 exhibió una estrecha distribución en el tamaño de partícula con un promedio de  $1,36 \mu\text{m}$ . El tamaño de partícula de todas las suspensiones evaluadas se encuentra

dentro del rango establecido para ser empleadas como semillas, el cual está entre  $0,05 \mu\text{m}$  y  $2,00 \mu\text{m}$  [26].



**Figura 4.4.** Distribución del tamaño de partícula de las suspensiones: SGE24\_353; SGE48\_353 y SGC\_353.

### **Siembra del soporte asistida con vacío**

Los métodos de siembra más conocidos para la síntesis de membranas de zeolita son: el recubrimiento por inmersión o *dip-coating* [27], succión con vacío y el método que combina el frotado o *rubbing* [28]. Mediante el *dip-coating*, se podrían obtener membranas con buena homogeneidad pero por lo general es necesario un soporte de superficie muy lisa y uniforme; sin embargo, los soportes poseen poros con una amplia distribución de tamaño y posibles defectos que afectan la obtención de una membrana libre de defectos. Mediante el método de frotado es fácil depositar las semillas en la superficie del soporte pero es difícil obtener una distribución uniforme [17]. A partir de la información de la literatura, se conoce que la siembra es una etapa importante en la síntesis de membranas de zeolita homogéneas y con un alto grado de intercrecimiento.

El tamaño y su distribución, la concentración y la dispersión de las semillas son parámetros importantes que impactan directamente tanto en la penetración de estas en el soporte, así como en la calidad de la membrana obtenida [26].

En el desarrollo de esta Tesis, los soportes fueron sembrados mediante inmersión asistida con vacío, utilizando una trompa de vacío por chorro de agua para generar una diferencia de presión entre ambos lados del soporte y asegurar así la adhesión de los núcleos de zeolita en los poros del soporte (Figura 4.2). El soporte conectado al sistema de vacío se sumergió en la suspensión de semillas durante 1 minuto, seguido de un secado a temperatura ambiente durante un minuto sin vacío. Se estudió el efecto de la concentración de la suspensión y la cantidad de ciclos de siembra necesarios para que se depositara la cantidad adecuada de semillas de zeolita. Luego, el soporte fue secado en estufa a 353 K toda la noche. Se evaluaron las tres suspensiones de semillas de zeolita antes descritas.

La concentración de las suspensiones anteriores se determinó por el método gravimétrico. Para ello, se pesaron 2 mL de cada suspensión en una cápsula de vidrio, se llevó a estufa a 353 K, se dejó evaporar el H<sub>2</sub>O lentamente y el residuo sólido remanente en la cápsula de vidrio se pesó. La concentración se determinó dividiendo el peso del sólido con el volumen medido de la suspensión. Para la suspensión GC\_353 se obtuvo una concentración de 1,5 g/L y para las GE24\_353 y GE48\_353 no se encontró una diferencia significativa presentando una concentración de 11,5 g/L.

La suspensión GC\_353 presentó una menor concentración debido al pre-tratamiento que debió realizarse para obtener en suspensión los cristales más pequeños. Puesto que si comparamos la relación masa/volumen inicial (antes de la centrifugación) la concentración sería alrededor de 200 g/L, sin embargo al poseer una distribución de tamaño de cristales amplia, esta suspensión fue inestable y sedimentaba rápidamente. Este resultado está relacionado con lo observado mediante DLS (Figura 4.4) en los cuales puede observarse que incluso después de la centrifugación quedó un remanente de cristales más grandes en la suspensión (5,33  $\mu\text{m}$ ). Las suspensiones GE24\_353 y GE48\_353 presentaron una mayor

concentración debido a que el tiempo de envejecimiento del gel promueve la formación de cristales con una mayor homogeneidad en la distribución del tamaño. Otro factor importante en la siembra del soporte es la determinación de la cantidad de ciclos de siembra óptimos con los que el soporte poroso de acero inoxidable quede cubierto homogéneamente por las semillas.

Teniendo en cuenta lo anterior, se estudió el efecto del número de ciclos de siembra empleados así como el efecto de cada suspensión en la siembra del soporte. Inicialmente se probaron 2 inmersiones del soporte conectado al sistema de vacío en cada suspensión estudiada, con secados intermedios de 1 minuto. En la Figura 4.4 se muestra esquemáticamente el proceso de sembrado.

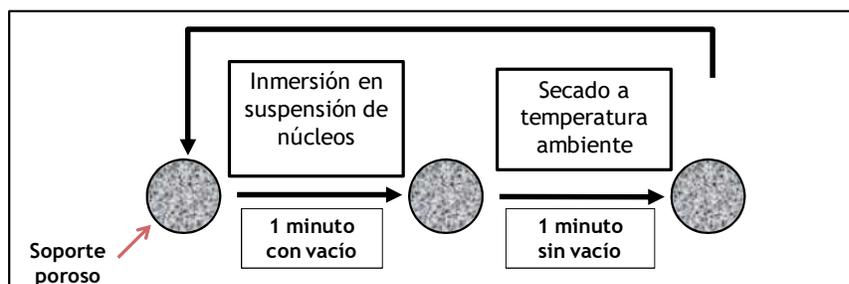
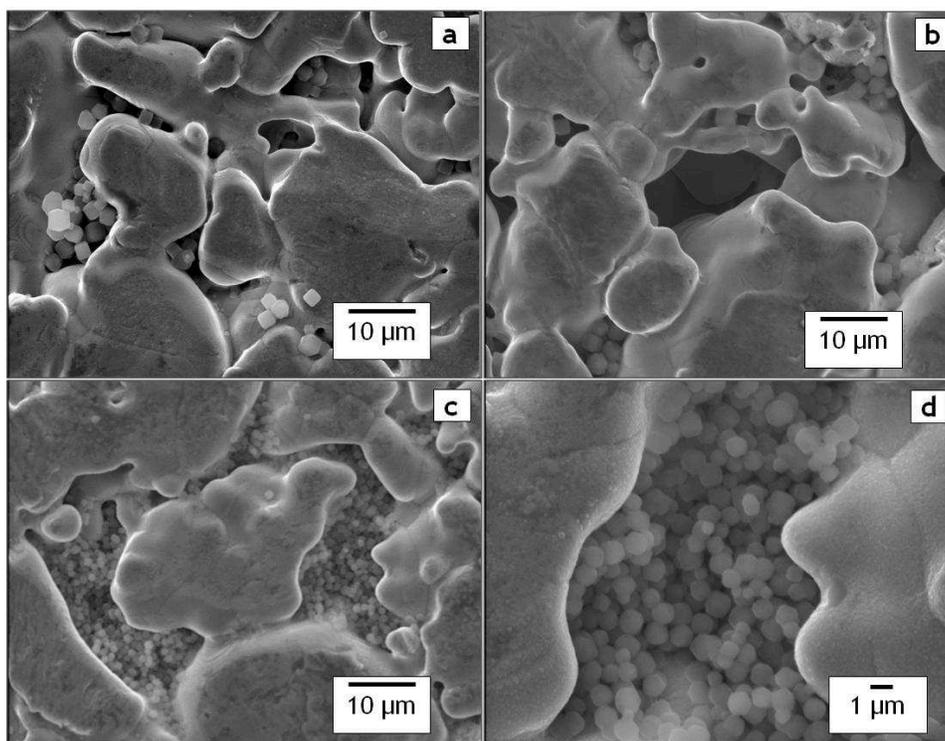


Figura 4.4. Esquema del proceso de siembra.

En las Figuras 4.5a y 4.5b se muestran las imágenes SEM de los discos porosos de acero inoxidable con 2 y 4 ciclos de siembra, respectivamente. En las Figuras 4.5c y 4.5d se muestra el disco luego de la siembra realizada con la suspensión GE48\_353 y 4 ciclos de siembra.

En la Figura 4.5a puede observarse que la cantidad de semillas depositadas es baja; sin embargo, al duplicar el número de ciclos de siembra no se evidencia una mejora significativa en el cubrimiento del soporte (Fig. 4.5.b). Al utilizar la suspensión GE48\_353, se observó una notable mejora en la cantidad de semillas depositadas y además presentaron una distribución homogénea en el soporte. En la Figura 4.5d se observa que los cristales son pequeños cubos de tamaño uniforme ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), resultado que coincide con lo determinado por DLS.

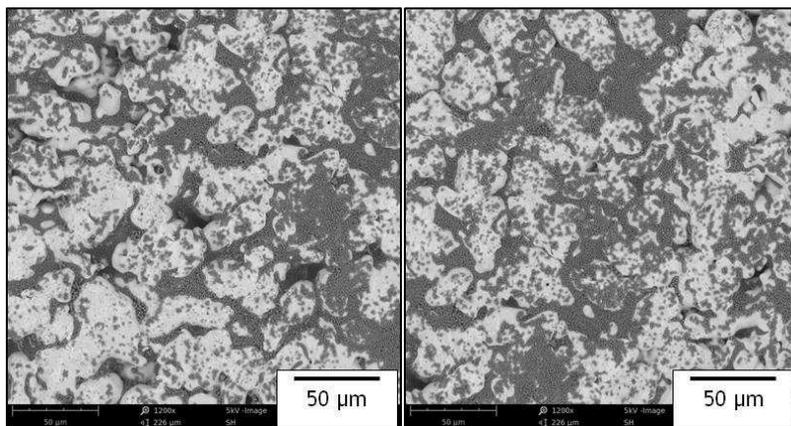
También puede verse que las semillas se depositan principalmente en la estructura porosa del soporte, lo cual promueve un mejor anclaje de la película de zeolita al soporte.



**Figura 4.5.** Efecto de los ciclos de siembra y la suspensión de semillas: a. 2 ciclos y GC\_353 (2000X); b. 4 ciclos y GC\_353 (2000X); c. 4 ciclos y GE48\_353 (2000X); d. 4 ciclos y GE48\_353 (20000X).

Yan y colaboradores [18] reportan que a partir de los diferentes métodos de siembra estudiados hasta ahora aún es difícil obtener una distribución uniforme de las semillas, de forma tal que formen una capa continua sobre el soporte [9,29-31]. Por su parte, Xu y colaboradores [17] encontraron una siembra óptima de soportes de mulita al combinar los métodos de siembra de frotado y *dip-coating* (en ese orden) para obtener una distribución homogénea tanto en la superficie del soporte como en los poros. Asimismo discutieron que el método de siembra asistida con vacío presenta como desventaja la necesidad de equipos auxiliares y esto podría ser un inconveniente en la producción de membranas a gran escala.

En esta Tesis se empleó como método de siembra el *dip-coating* asistido con vacío para que las semillas puedan depositarse en los poros del soporte de SS, los cuales son relativamente grandes ( $0,2 \mu\text{m}$ ). Por otro lado, se seleccionó la suspensión SGE48\_353 debido a que presentó un mayor tamaño de partícula y asegurar que las semillas no penetren demasiado en la estructura porosa del soporte [32] y se generen espesores de película elevados. Además, esta suspensión presentó la mayor cristalinidad (79 %); una distribución de tamaño más homogénea (Figura 4.4) y SEM (Figura 4.5d); además de una concentración adecuada [11]. En conclusión, las mejores condiciones para la siembra del soporte fueron: 4 ciclos de siembra asistida con vacío empleando la suspensión GE48\_353 con una concentración de 11,5 g/L. En la Figura 4.6 se muestran imágenes de SEM de electrones retrodispersados a menor magnificación y en diferentes regiones del soporte. En éstas puede observarse que el cubrimiento de las semillas es homogéneo en toda la superficie y que estas quedan depositadas en todos los poros, incluso aunque estos presenten diferentes tamaños.



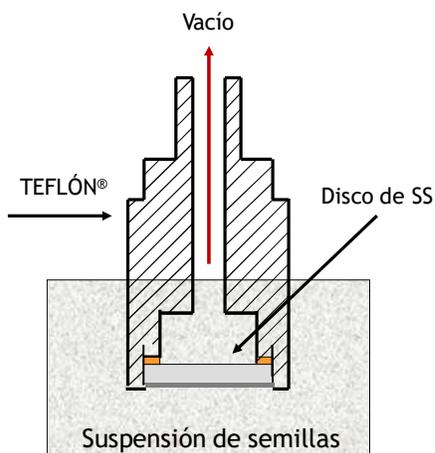
**Figura 4.6.** Imágenes SEM a 1200X. Dos regiones diferentes del soporte sembrado con suspensión SGE48\_353 y 4 ciclos de siembra.

#### 4.3.2. *Deposición de la película a partir de un gel concentrado*

El crecimiento de la película de zeolita NaA para la obtención de las membranas se realizó sumergiendo el disco de acero inoxidable en el gel de síntesis concentrado con una relación molar de  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:3,5 \text{ SiO}_2:8,4 \text{ Na}_2\text{O}:268 \text{ H}_2\text{O}$  [33], el cual fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3.

El disco se ubicó de manera horizontal soportado en un dispositivo de teflón, en la Figura 4.7 se muestra una vista en corte del dispositivo.

En las etapas en las cuales se aplicó vacío durante la síntesis, las membranas fueron conectadas al sistema de vacío descrito previamente (Figura 4.2). La síntesis hidrotérmica se realizó a 363 K y se evaluaron dos tiempos de síntesis: 3 y 8 horas y el efecto de la fuente de silicio se evaluó empleando Aerosil 200® o SiO<sub>2</sub>\_Arroz. En la Tabla 4.2 se resumen las variables estudiadas en cada membrana preparada. La nomenclatura empleada es la siguiente: Di\_X\_Y\_Z, donde i es el número de la membrana, X la fuente de silicio empleada, Y el número de etapas de síntesis hidrotérmica y Z la ruta de síntesis.



**Figura 4.7.** Dispositivo de teflón para soportar el disco de SS (vista en corte).

Tabla 4.2. Condiciones de síntesis de las membranas sintetizadas a 363 K.

MEMBRANA	Fuente de Silicio	Suspensión de semillas	Ciclos de siembra	Etapas de síntesis <sup>a</sup>	Tiempo de síntesis [h]
D1_Asil_4ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	SGC_353	2	4	8
D2_Asil_3ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	SGC_353	4	3	8
D3_Asil_2ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	SGE48_353	4	2	8
D4_Asil_3ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	SGE48_353	4	3	8
D5_Asil_3ES_GC <sup>a</sup>	Aerosil 200 <sup>®</sup>	SGE48_353	4	3	3
D6_SiO <sub>2</sub> Arroz_2ES_GC	SiO <sub>2</sub> _Arroz	SGE48_353	4	2	8

<sup>a</sup> La primera síntesis se realizó a 363 K durante 8 horas.

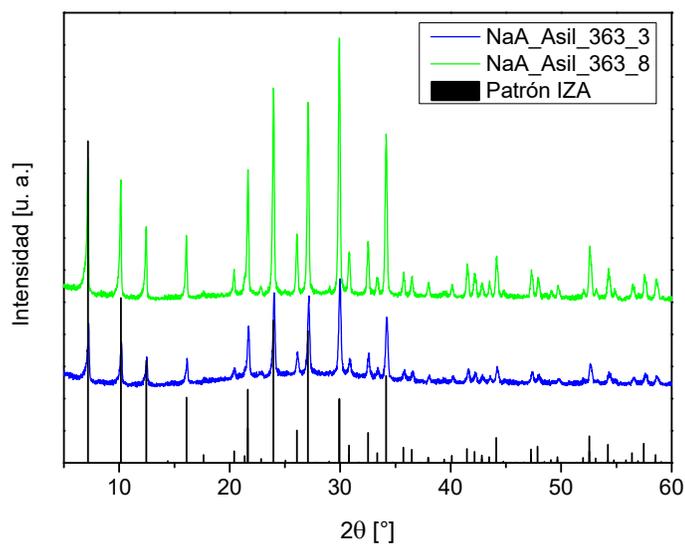


Figura 4.8. Difractograma de los polvos de zeolita NaA colectados después de la deposición de la película zeolítica sintetizados durante 3 y 8 horas a 363 K - Aerosil 200<sup>®</sup>.

Para los dos tiempos de síntesis evaluados se logró la obtención de la zeolita NaA pura. En la Figura 4.8 se muestran los difractogramas de los polvos recolectados después de la síntesis de las membranas preparadas con Aerosil 200®. En ningún caso se detectó la presencia de otra fase zeolítica en el producto de la síntesis. La síntesis que se realizó durante 8 horas a 363 K exhibió una mayor cristalinidad comparado con la síntesis que se realizó durante 3 horas, de acuerdo con lo reportado para la síntesis de polvos (Capítulo 3). Los difractogramas de los polvos recolectados de la síntesis de las membranas empleando el SiO<sub>2</sub>\_Arroz no se muestran puesto que los resultados fueron análogos a los observados en la Figura 4.8.

#### **Membranas sintetizadas durante 8 horas con Aerosil 200®**

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las membranas sintetizadas a 363 K durante 8 horas, D1\_Asil\_4ES\_GC, D2\_Asil\_3ES\_GC, D3\_Asil\_2ES\_GC y D4\_Asil\_3ES\_GC (Tabla 4.2). En la Figura 4.9 se presentan las imágenes SEM de las membranas sintetizadas sobre los soportes sembrados para cada condición de siembra estudiada en la sección 4.3.1. En todos los casos se observaron los cristales cúbicos correspondientes a la morfología característica de la zeolita NaA. Todas las membranas mostradas en la Figura 4.9 exhibieron un buen intercrecimiento de los cristales de zeolita. Aunque la membrana D1\_Asil\_4ES\_GC presentó una fractura, puede observarse que el aumento de las etapas de síntesis mejora la homogeneidad de la película obtenida. En las membranas D2\_Asil\_3ES\_GC y D4\_Asil\_3ES\_GC, que tuvieron 3 etapas de síntesis, se observa la formación de una superficie menos homogénea y la presencia de algunas concavidades en la película, con grandes aglomeraciones de cristales en algunas zonas.

El soporte sembrado con la suspensión GC\_353 y dos ciclos de siembra necesitó 4 etapas de síntesis para cerrarse al paso de N<sub>2</sub> (membrana D1\_Asil\_4ES\_GC). En la Figura 4.9a y 4.9b se muestra la superficie de la membrana obtenida. Puede verse la formación de fracturas en diferentes zonas de la

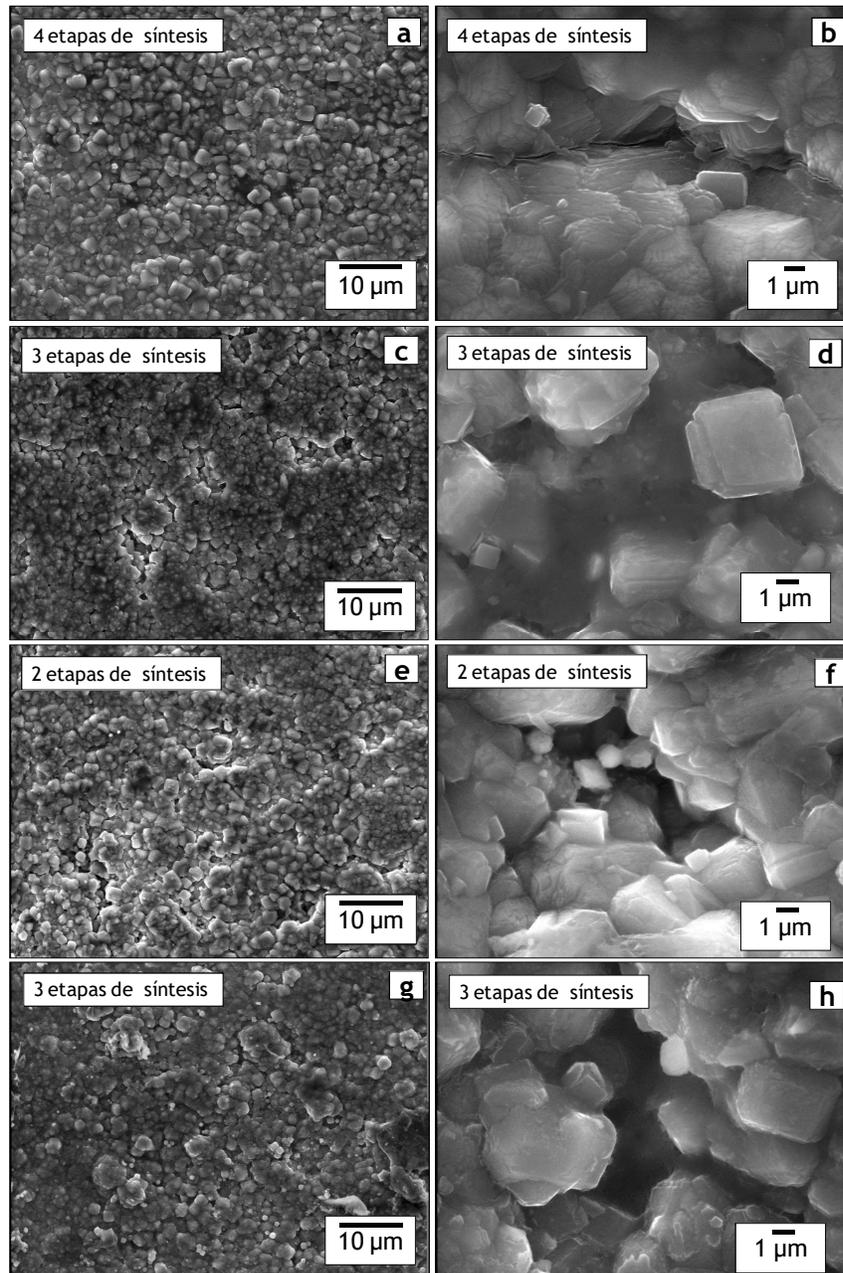
película, estas probablemente se formaron debido a dos causas: el mayor espesor de película obtenido durante las 4 etapas de síntesis y durante la presurización de la membrana para probar si estaba cerrada al paso de  $N_2$ . Al duplicarse los ciclos de siembra (4 ciclos) y empleando la suspensión GC\_353, fueron necesarias 3 etapas de síntesis para que la membrana se cerrará al paso de  $N_2$ , membrana D2\_Asil\_3ES\_GC. En la Figura 4.9c y 4.9d se presentan las imágenes correspondientes a esta membrana. El soporte sembrado con la suspensión GE48\_353 y 4 ciclos de siembra solo necesitó dos etapas de síntesis para cerrarse al paso de  $N_2$ . En las imágenes (Figura 4.9e y 4.9f) de la membrana D3\_Asil\_2ES\_GC obtenida pueden observarse algunas zonas con defectos en la película (menor cantidad de zeolita); sin embargo, estas zonas no están completamente vacías y si se realiza un mayor acercamiento (imagen insertada en Figura 4.9f), puede verse la presencia de cristales de zeolita en el interior.

La presencia de poros de mayor tamaño en la superficie del soporte son zonas difíciles de cubrir con las semillas, por lo tanto promueven la formación de defectos en la película zeolítica [17]. Li y colaboradores [32] en su trabajo de revisión de membranas de zeolita MFI, discuten que debido a las propiedades inherentes a la síntesis y a la imperfección de las tecnologías empleadas, las membranas de zeolita siempre poseen algunos defectos (grietas y huecos entre los cristales), que influyen en las propiedades de separación. La formación de estos defectos con diferente morfología depende de la distribución de las semillas sobre el soporte [32]. Xu y colaboradores [17] reportaron que para lograr una capa de membrana continua, es necesario aumentar el espesor de la película de zeolita, lo cual puede realizarse a partir de dos métodos: Mediante la prolongación del tiempo de síntesis que presenta la desventaja de promover también la formación de otras fases como la zeolita tipo P [26 34] o mediante la síntesis de membranas multicapa. En esta Tesis se optimizó la etapa de siembra y además se realizaron varias etapas sucesivas de síntesis hidrotérmica con el objetivo de aumentar el espesor de la película, también se aplicó vacío durante la síntesis para aumentar la penetración de la zeolita en la estructura porosa del soporte.

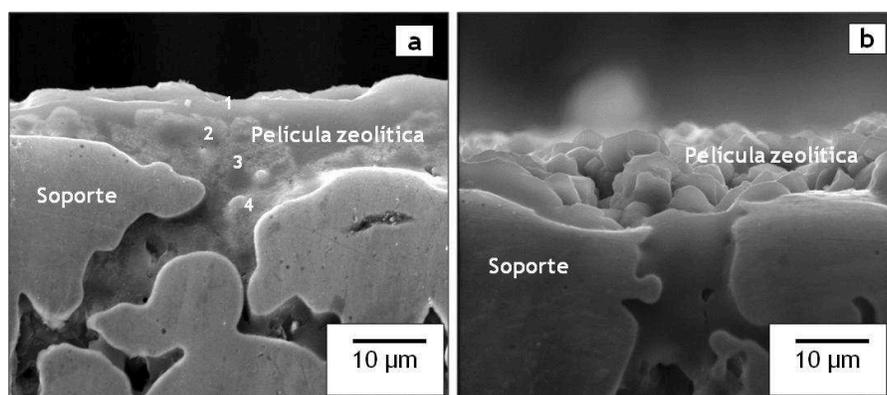
Comparando las membranas D2\_Asil\_3ES\_GC y D3\_Asil\_2ES\_GC, las cuales tuvieron procesos de siembra diferentes (Tabla 4.2), puede verse que ambas poseen una morfología similar; sin embargo, D2\_Asil\_3ES\_GC presenta una mayor

proporción de material amorfo que D3\_Asil\_2ES\_GC. La película obtenida en la membrana D4\_Asil\_3ES\_GC, exhibió un buen cubrimiento de la superficie, por otro lado puede verse que bajo las aglomeraciones de cristales hay presencia de una cantidad significativa de material zeolítico (Figura 4.9h), a diferencia de D3\_Asil\_2ES\_GC. La realización de 3 etapas de síntesis promueve la formación de películas con grandes aglomeraciones de cristales distribuidos por toda la superficie.

Mediante el análisis en perfil de las membranas obtenidas se logró determinar el espesor promedio de las películas de zeolita. En la Figura 4.10 se muestran las imágenes de perfil de las membranas D1\_Asil\_4ES\_GC y D3\_Asil\_2ES\_GC. En esta se puede observar que la película de zeolita penetra en el interior de la estructura porosa del soporte y en el caso de D1\_Asil\_4ES\_GC (Figura 4.10a) el espesor obtenido fue cercano a los 10  $\mu\text{m}$  sin tener en cuenta el material que está adentro de los poros. Además, mediante el análisis elemental por EDS se determinó que la relación Si/Al para esta membrana fue de 1,63; 1,56; 1,56 y 1,87 para los puntos 1, 2, 3 y 4 respectivamente. El material compactado en los poros puede mejorar la adherencia de la película zeolítica al soporte; no obstante, esta penetración no debe ser excesiva para que no se produzca un efecto perjudicial en el flujo de permeación [35]. Para la membrana D3\_Asil\_2ES\_GC, Figura 4.10b el espesor fue un poco menor, cercano a los 8  $\mu\text{m}$  y se evidenció un perfil menos compactado que para la membrana D1\_Asil\_4ES\_GC debido a que sólo tuvo dos etapas de síntesis.

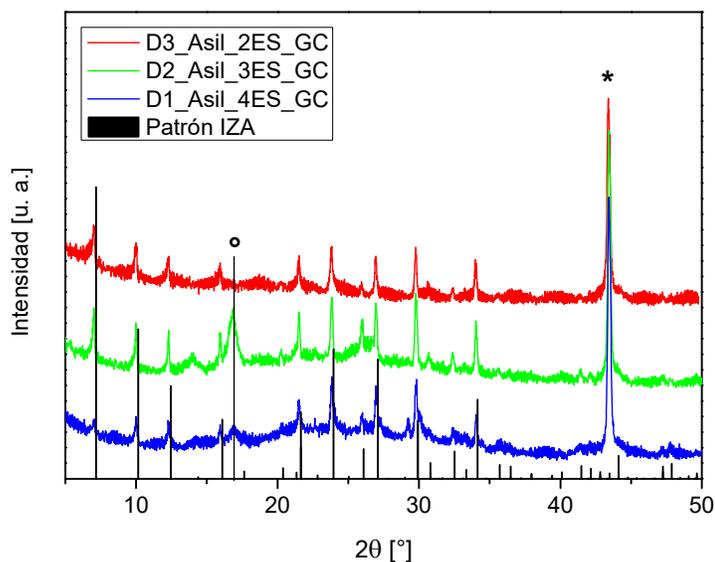


**Figura 4.9.** Imágenes SEM de la superficie de las membranas sintetizadas a 363 K - 8 h - gel concentrado - Aerosil 200®. a. y b. D1\_Asil\_4ES\_GC, 4 etapas de síntesis; c. y d. D2\_Asil\_3ES\_GC, 3 etapas de síntesis; e. y f. D3\_Asil\_2ES\_GC, 2 etapas de síntesis; g y h. D4\_Asil\_3ES\_GC, 3 etapas de síntesis. Izquierda: 600X, derecha: 6000X.



**Figura 4.10.** Imágenes SEM a 2000X del perfil de las membranas a. D1\_Asil\_4ES\_GC (4 etapas de síntesis) y b. D3\_Asil\_2ES\_GC (2 etapas de síntesis). Gel concentrado - Aerosil 200®.

Mediante difracción de rayos X de las membranas se comprobó que no existe la formación de otra fase zeolítica diferente a la NaA en el soporte. En la Figura 4.11 se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las membranas mostradas en la Figura 4.9. El pico marcado con un asterisco corresponden al soporte de acero inoxidable y el que está marcado con un círculo podría ser debido a residuos del gel de síntesis que no completó la cristalización y no fue removido en el lavado, los mismos que se observan en las imágenes de SEM en algunas zonas de las membranas.



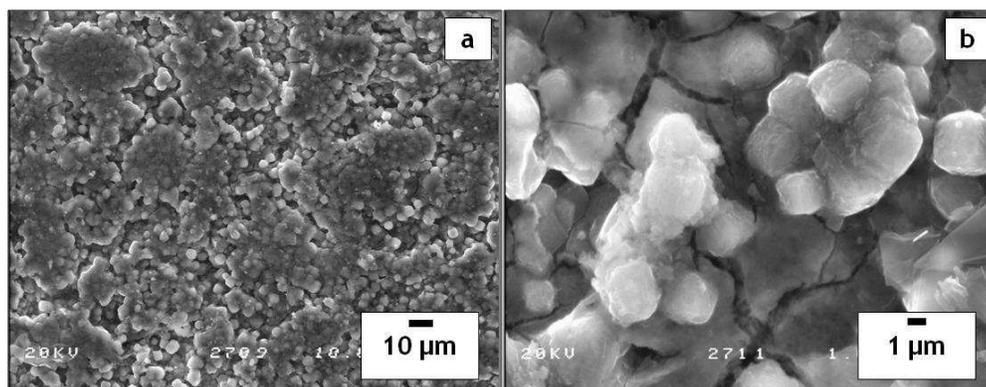
**Figura 4.11.** Difractogramas de las membranas D1\_Asil\_4ES\_GC, D2\_Asil\_3ES\_GC y D3\_Asil\_2ES\_GC, gel concentrado - Aerosil 200®. \*Pico correspondiente al soporte. °Pico asociado al material amorfo remanente en la membrana.

### Membranas sintetizadas durante 3 horas con Aerosil 200®

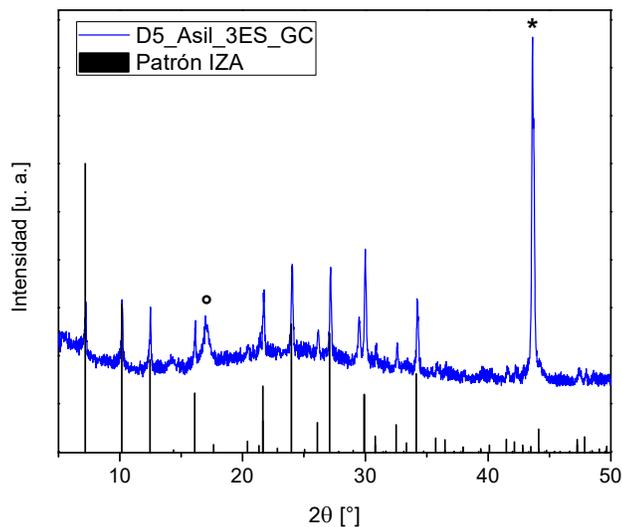
Con el objetivo de reducir el tiempo de síntesis de las membranas, se empleó un tiempo de síntesis de 3 horas, teniendo en cuenta que a este tiempo ya se ha producido la formación de la zeolita NaA como se observó en el Capítulo 3. La primera etapa de síntesis se realizó durante 8 horas con el propósito de formar cristales de mayor tamaño y con una alta cristalinidad que cubrieran la mayor parte de los poros del soporte; las dos etapas siguientes se realizaron a 363 K durante 3 horas.

En la Figura 4.12 se muestran las imágenes SEM obtenidas de la membrana D5\_Asil\_3ES\_GC. En estas puede observarse una morfología de la película similar a la de las membranas sintetizadas 8 horas, se presenta un buen intercrecimiento de los cristales y la formación de “canales” en la película, esto debido a que la película formada copia la morfología porosa del soporte. En la Figura 4.12b se observa que los cristales formados en estas membranas poseen

bordes menos nítidos (más redondeados) y son de menor tamaño comparados con las membranas sintetizadas durante 8 horas. Además, se visualiza un resquebrajamiento en algunas zonas, probablemente formados por residuos de gel de síntesis amorfo que no completó la correcta formación de la zeolita NaA debido al corto tiempo de síntesis. Esta morfología es compatible con lo observado por SEM en los polvos sintetizados a 363 K durante 3 horas (Figura 3.4, Capítulo 3). Mediante DRX se comprobó la formación de la zeolita NaA (Figura 4.13).



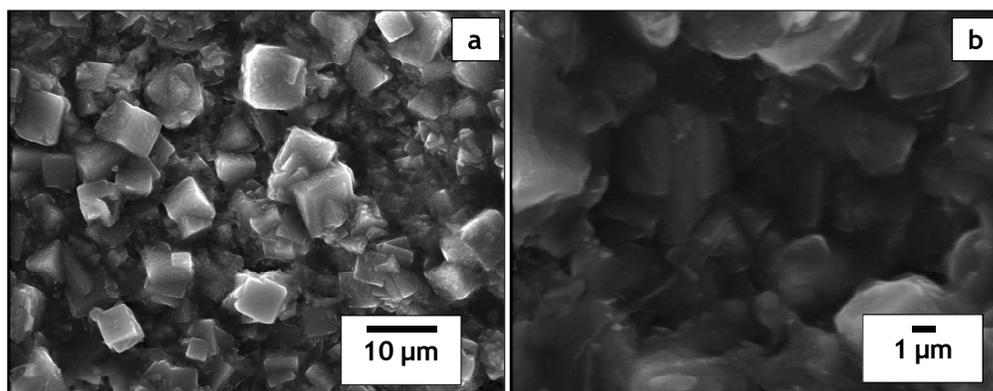
**Figura 4.12.** Imágenes SEM membrana D5\_Asil\_3ES\_GC, tres etapas de síntesis a 363 K, primera por 8 h, las dos siguientes por 3 h, gel concentrado - Aerosil 200®. a. 600X, b. 4000X.



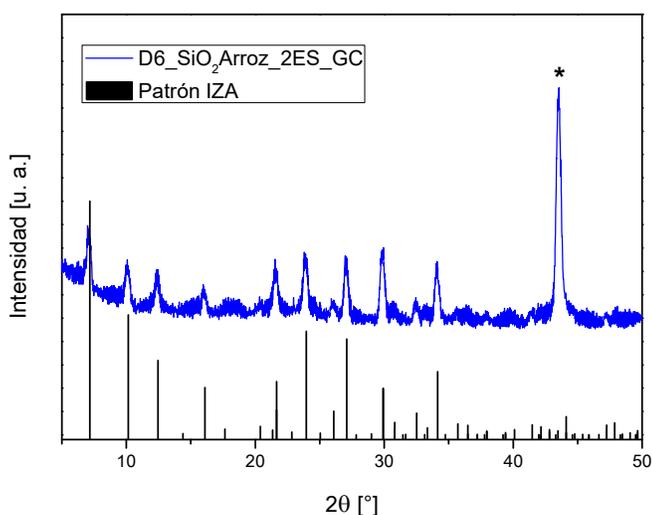
**Figura 4.13.** Difractograma de la membrana D5\_Asil\_3ES\_GC, gel concentrado - Aerosil 200®. \* Pico correspondiente al soporte. ° Pico asociado al material amorfo remanente en la membrana.

**Membranas sintetizadas durante 8 horas con SiO<sub>2</sub>\_Arroz**

En la Figura 4.14 se muestran las imágenes SEM obtenidas para la membrana D6\_SiO<sub>2</sub>Arroz\_2ES\_GC (Tabla 4.2), la cual fue sintetizada a 363 K durante 8 horas, utilizando SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz. En esta puede observarse un buen intercrecimiento de los cristales y una superficie más homogénea (menor cantidad de aglomerados) comparado con la membrana D3\_Asil\_2ES\_GC que también tuvo dos etapas de síntesis. Los cubos y las aristas están mejor definidos, resultado que coincide con lo observado en las síntesis de los polvos estudiados en el Capítulo 3 para esta fuente de silicio bajo las mismas condiciones. Mediante DRX se comprobó la formación de la zeolita NaA y se descartó la formación de una fase diferente (Figura 4.15).



**Figura 4.14.** Imágenes SEM de la membrana D6\_SiO<sub>2</sub>Arroz\_2ES\_GC. Sintetizada a 363 K - 8 h, dos etapas de síntesis - SiO<sub>2</sub>\_Arroz. **a.** 2000X, **b.** 6000X.



**Figura 4.15.** Difractograma de la membrana D6\_SiO<sub>2</sub>Arroz\_2ES\_GC, gel concentrado - SiO<sub>2</sub>\_Arroz. \* Pico correspondiente al soporte.

En la literatura se encuentran pocos trabajos en los que se haya estudiado el efecto de la fuente de silicio en las membranas. Masuda et al. [22] estudiaron el efecto de la fuente de silicio en la síntesis de películas de ZSM-5 sobre soportes tubulares de alúmina. Ellos encontraron que utilizando silicato de sodio se podía acelerar el crecimiento de la zeolita y producir una capa de zeolita densa y uniforme. Gora et al. [36] y Alfaro et al. [37] utilizaron diferentes fuentes de silicio para sintetizar membranas de silicalita-1. Ellos reportaron un efecto en el tamaño de los cristales según la fuente empleada. Existen pocos estudios que profundicen acerca de la influencia de las fuentes de silicio sobre la síntesis de membranas de zeolita NaA. Yan y colaboradores [18] sintetizaron membranas de zeolita NaA a partir de un gel concentrado sobre fibras poliméricas, empleando tres fuentes de silicio diferentes: metasilicato de sodio nona-hidratado, sílica coloidal al 30 % p/p y silicato de sodio. Ellos encontraron que al emplearse el metasilicato de sodio nona-hidratado el gel de síntesis cristaliza más rápido, formando rápidamente cristales grandes. A pesar de esta rápida formación, los autores reportan que fue difícil obtener una membrana con un buen desempeño en la pervaporación de agua/etanol empleando el metasilicato de sodio nona-hidratado debido a que la película de zeolita fue influenciada por la

sedimentación de los cristales en el gel de síntesis. Por otra parte ellos concluyen que es difícil investigar por separado los efectos de cada factor sobre la morfología de las membranas de zeolita.

Para las condiciones de síntesis empleadas en esta Tesis se obtuvieron membranas de zeolita NaA cambiando una fuente de silicio comercial (Aerosil 200®) por el SiO<sub>2</sub>\_Arroz recuperado a partir de un residuo agroindustrial. Ambas fuentes de silicio promovieron el crecimiento de películas con una morfología similar, la mayor diferencia se observó en la morfología y tamaño de los cubos de zeolita NaA formados.

#### **4.3.3. Deposición de la película a partir de una solución clara**

Previo al crecimiento de la película, el soporte fue sembrado con las condiciones optimizadas de la sección 4.3.1 del presente Capítulo. El procedimiento de preparación de las membranas fue el mismo descrito en el Capítulo 3 para solución clara con una composición molar de 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5 SiO<sub>2</sub>:50 Na<sub>2</sub>O:1000 H<sub>2</sub>O [14]. La solución se envejeció durante 20 horas (agitación a temperatura ambiente).

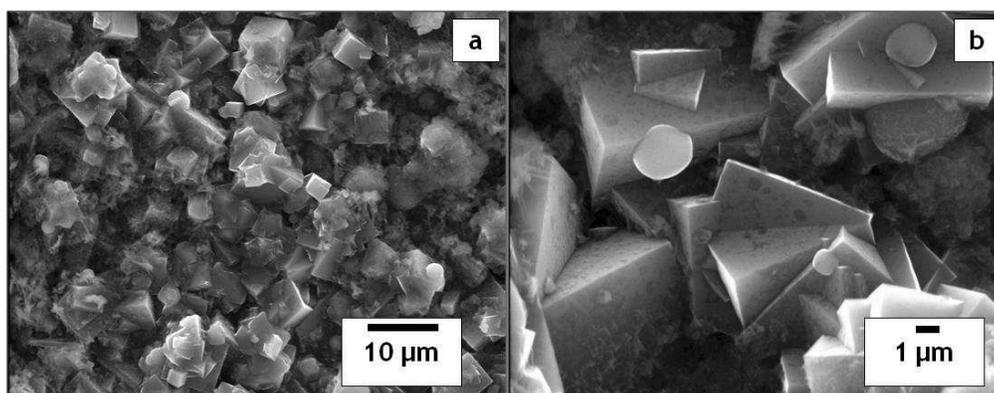
Pasado el tiempo de envejecimiento, el disco de acero inoxidable conectado al sistema de vacío (Figura 4.2) se sumergió en la solución y la síntesis se llevó a cabo a 333 K durante 24 horas. Las condiciones de síntesis descritas fueron las mejores obtenidas a partir del estudio realizado en el Capítulo 3. En la Tabla 4.3 se resumen las muestras preparadas. La nomenclatura empleada es la siguiente: Di\_X\_Y\_Z, donde i es el número de la membrana, X la fuente de silicio empleada, Y el número de etapas de síntesis hidrotérmica y Z la ruta de síntesis

**Tabla 4.3.** Membranas sintetizadas a partir de una solución clara.

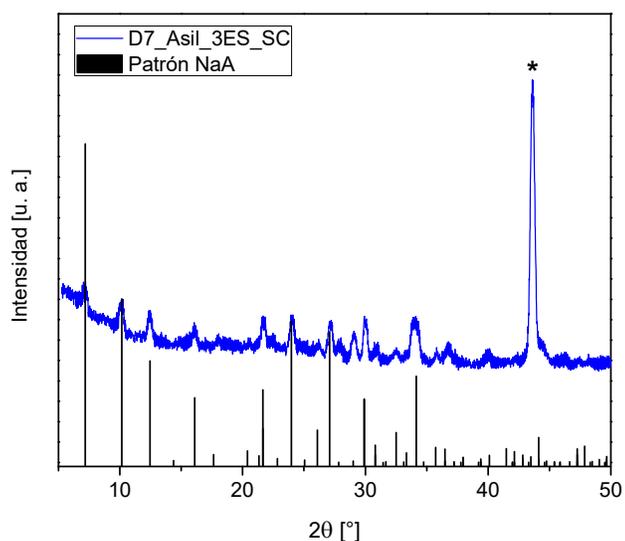
Membrana	Fuente de silicio	Suspensión de semillas	Ciclos de siembra	Etapas de síntesis
D7_Asil_3ES_SC	Aerosil 200®	SGE48_353	4	3
D8_Ludox_3ES_SC	Ludox AS40®	SGE48_353	4	3

### Membranas sintetizadas con Aerosil 200®

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la membrana D7\_Asil\_3ES\_SC. En la Figura 4.16 se muestran las imágenes SEM de la membrana a 1000X y 6000X. En esta pueden observarse los cristales cúbicos característicos de la morfología de la zeolita NaA. Al igual que lo observado en las síntesis en polvo, los cubos formados poseen aristas bien definidas y puede distinguirse una amplia distribución en el tamaño de los cristales. En la Figura 4.17 se muestra el DRX obtenido para la membrana D7\_Asil\_3ES\_SC, en este se observan los picos característicos de la zeolita NaA



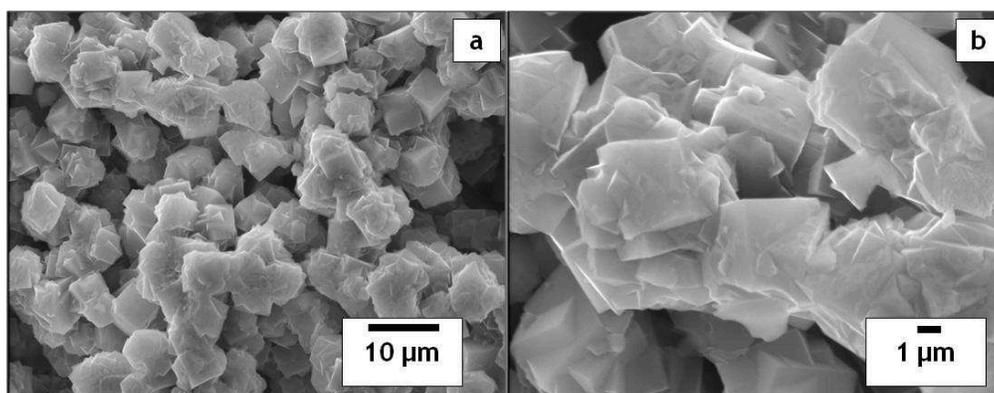
**Figura 4.16.** Imágenes SEM de la membrana D7\_Asil\_3ES\_SC, 3 etapas de síntesis, solución clara, 20 h de envejecimiento, 24 h de síntesis a 333 K - Aerosil 200® a. 1000X; b. 6000X.



**Figura 4.17.** Difractograma de la membrana D7\_Asil\_3ES\_SC. \* Pico correspondiente al soporte.

### Membranas sintetizadas con Ludox AS40®

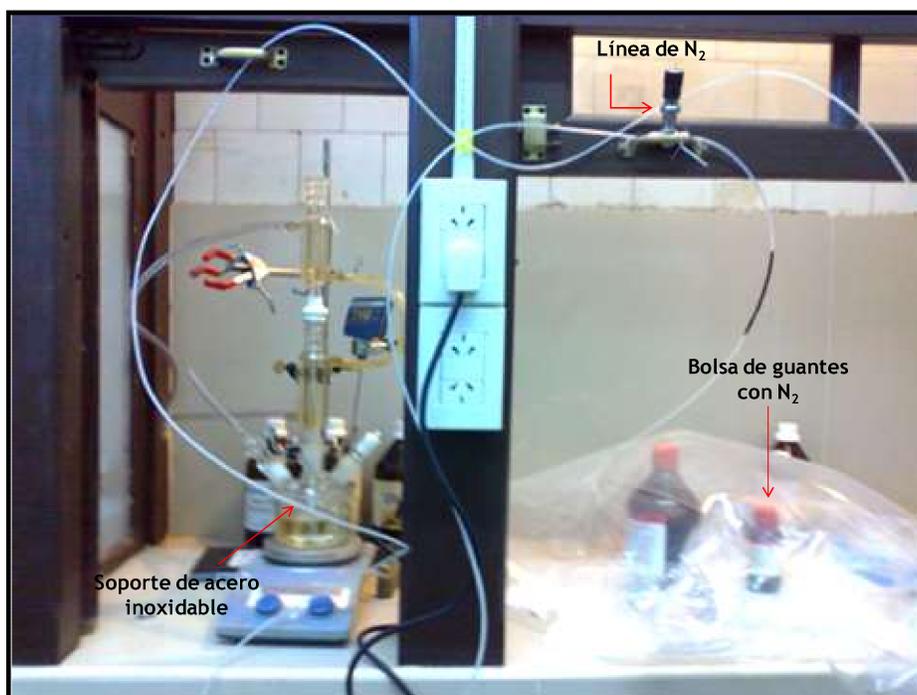
En la Figura 4.18 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para la membrana D8\_Ludox\_3ES\_SC. En estas puede observarse un intercrecimiento aceptable pero menor que el obtenido en la membrana D7\_Asil\_3ES\_SC sintetizada con Aerosil 200®. Los cristales formados exhiben aristas bien definidas y una distribución de tamaño más homogénea. Se observan grandes aglomeraciones de cristales de zeolita y una baja homogeneidad de la película. Los resultados de DRX no se presentan puesto que son idénticos a los obtenidos en las anteriores membranas.



**Figura 4.18.** Imágenes SEM de la membrana D8\_Ludox\_3ES\_SC, 3 etapas de síntesis, solución clara, 20 h de envejecimiento, 24 h de síntesis a 333 K, fuente de silicio Ludox AS40®.D8\_Ludox\_3ES\_SC **a.** 2000X; **b.** 6000X.

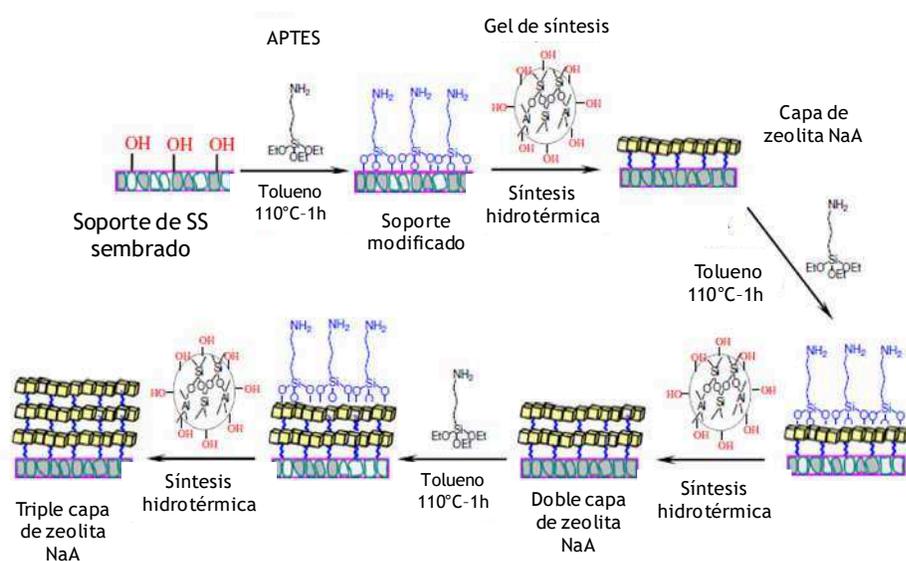
#### 4.3.4. *Crecimiento de la película sobre un soporte modificado con APTES*

Con el objetivo de mejorar las propiedades de la película de zeolita, se estudió el efecto de la modificación del soporte con APTES. El soporte sembrado bajo las condiciones optimizadas en la sección 4.3 fue sometido a un tratamiento adicional con APTES. El soporte se sumergió en una solución 2,56 mM de APTES en tolueno a 383 K durante 1 hora en atmósfera de N<sub>2</sub>. Luego, el soporte se secó a temperatura ambiente en la misma atmósfera y la síntesis de la membrana se llevó a cabo de acuerdo a los procedimientos antes descritos para gel concentrado o solución clara, según sea el caso. Esta modificación se realizó antes de la primera síntesis y, en algunos casos, entre capa y capa de zeolita. En la Figura 4.19 se muestra una imagen del montaje para la realización de la modificación.



**Figura 4.19.** Montaje de la modificación del soporte sembrado con APTES.

Debido a que el APTES se hidroliza rápidamente en ambientes muy húmedos, este debe ser manipulado en atmósfera inerte, empleando tolueno anhidro para preparar la solución. Cuando el soporte es sumergido en la solución de APTES, los grupos -OH terminales que están presentes en la superficie del soporte de acero inoxidable calcinado y las semillas, se enlazan covalentemente con los grupos Si-OH del APTES. Luego, el soporte funcionalizado fue sumergido en el gel concentrado o en la solución clara de síntesis de la zeolita NaA, un enlace covalente se podría formar con los grupos -NH<sub>2</sub> del APTES. Esta modificación también se realizó entre capa y capa de la zeolita depositada. Además de mejorar su adhesión, esta modificación puede evitar la disolución de la capa anterior de zeolita depositada. En la Figura 4.20 se muestra esquemáticamente el proceso de modificación del soporte y entre capa y capa de zeolita.



**Figura 4.20.** Esquema de enlace del APTES sobre el soporte y la película de zeolita NaA. *Imagen adaptada de A. Huang et al. Microporous and Mesoporous Materials 164 (2012) 294-301 [16].*

Mediante Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo con transformada de Fourier (DRIFT) se comprobó la deposición del APTES en el soporte sembrado. En la Figura 4.21 se muestra el espectro obtenido, en este pueden observarse bandas a  $\sim 1107 \text{ cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento simétrico de los grupos Si-O [38]. Las bandas a  $\sim 1385$ ,  $\sim 1429$ ,  $\sim 2906$ ,  $\sim 2930$ ,  $\sim 2978 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la deformación  $\text{CH}_2$ , la vibración C-H<sub>2</sub>, el estiramiento simétrico de los C-H<sub>3</sub> y las vibraciones de estiramiento asimétricas de C-H<sub>3</sub> y C-H<sub>2</sub>, respectivamente. A  $\sim 1557 \text{ cm}^{-1}$ , se presenta la vibración de deformación de los enlaces N-H<sub>2</sub>. El pico ancho a  $\sim 3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  representa los grupos silanoles de la superficie [39], las bandas observadas confirman la presencia del APTES sobre la superficie del soporte.

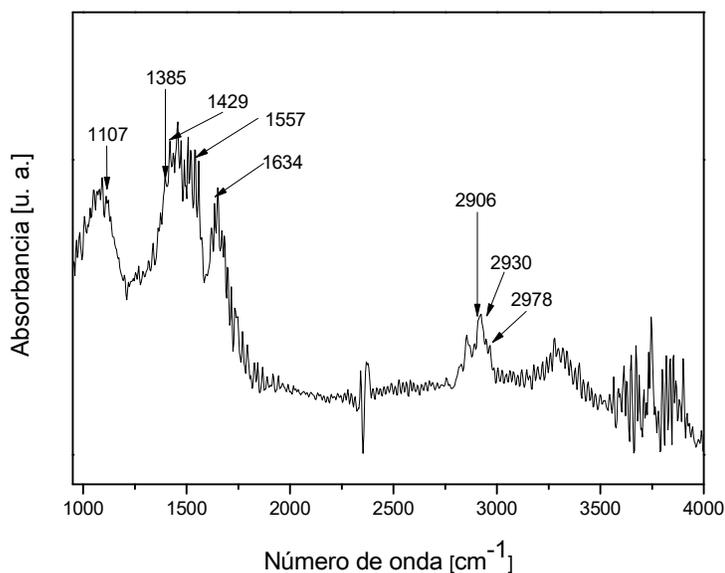


Figura 4.21. Espectro DRIFT del soporte sembrado y modificado con APTES.

#### **Gel concentrado: Aerosil 200<sup>®</sup> y efecto del vacío**

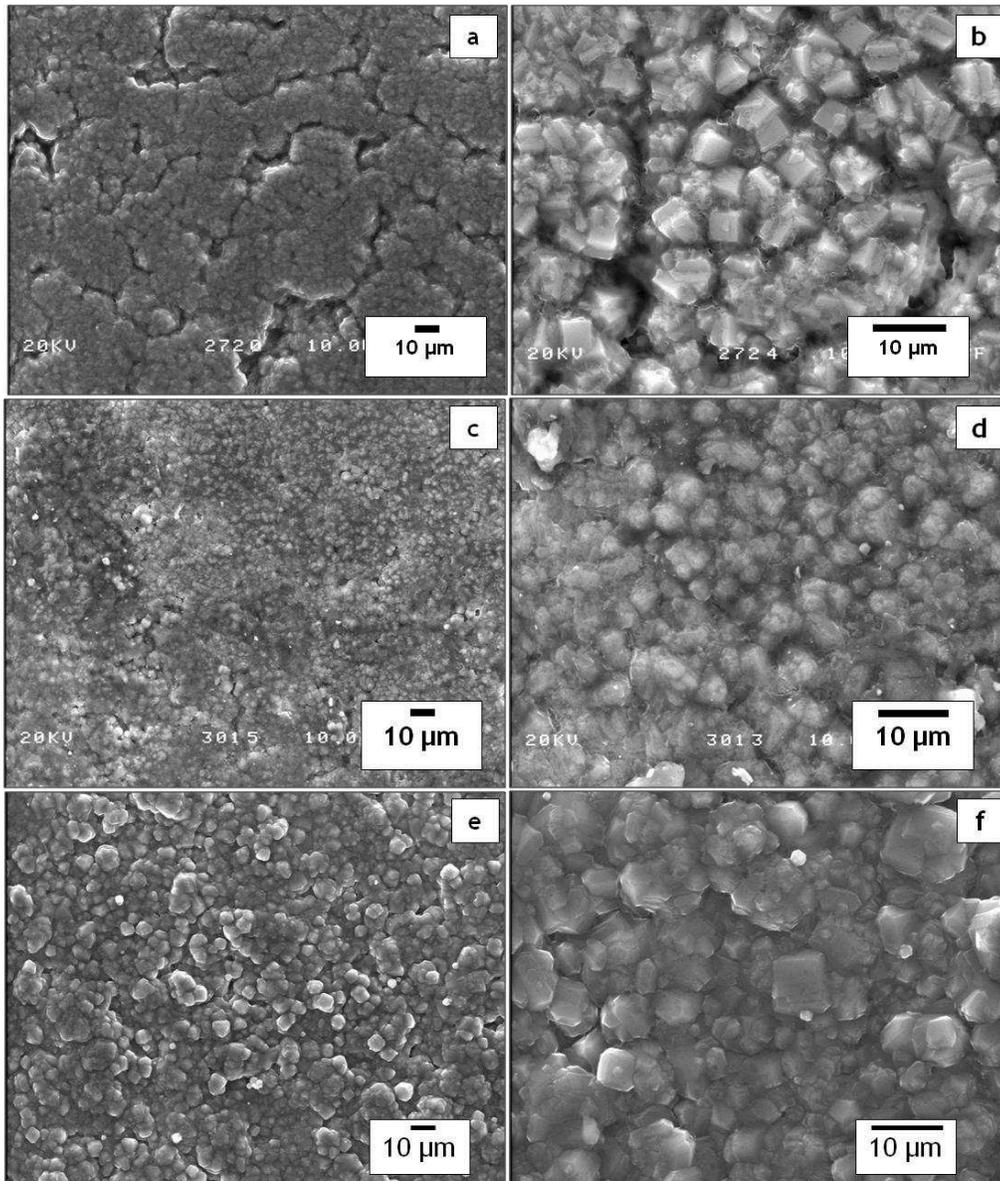
En esta sección, además de la modificación con APTES también se estudió el efecto del vacío en la morfología de las películas de zeolita. Para esto se sintetizaron membranas empleando vacío en cada una de las etapas de síntesis o sólo en la última etapa. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado y en las cuales se realizó la modificación con APTES tanto en el soporte sembrado así como entre capa y capa de zeolita, estudiándose los dos tiempos de síntesis ya evaluados de 8 y 3 horas y aplicando vacío en todas las etapas de síntesis. En la Tabla 4.4 se detallan las condiciones de síntesis de cada una de las membranas estudiadas.

**Tabla 4.4.** Membranas modificadas con APTES en el soporte sembrado y entre capa y capa de zeolita.

Membrana	Etapas de síntesis	Vacío		Tiempo de síntesis (h)
		Todas las etapas	Última etapa	
D9_Asil_2ES_GC	2	X		8
D10_Asil_3ES_GC	3	X		3 <sup>a</sup>
D11_Asil_3ES_GC	3		X	8

<sup>a</sup> Primera etapa durante 8h y las dos siguientes 3h

En la Figura 4.22 se muestran las imágenes SEM de las membranas D9\_Asil\_2ES\_GC, D10\_Asil\_3ES\_GC y D11\_Asil\_3ES\_GC sintetizadas con APTES tanto en el soporte sembrado así como entre capa y capa de zeolita, bajo las mismas condiciones de síntesis de las membranas D3\_Asil\_2ES\_GC, D5\_Asil\_3ES\_GC y D4\_Asil\_3ES\_GC, respectivamente (Figuras 4.9 y 4.12) con el objetivo de determinar el efecto del APTES sobre la morfología de las membranas obtenidas.



**Figura 4.22.** Imágenes SEM a 600X (Izq.) y 2000X (Der.) de las membranas modificadas con APTES en todas las etapas de síntesis: a. y b. D9\_Asil\_2ES\_GC, 2 etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, gel concentrado. c. y d. D10\_Asil\_3ES\_GC 1ª etapa de síntesis a 363 K - 8 horas, las dos siguientes a 363 K - 3 horas, gel concentrado. e. y f. D11\_Asil\_3ES\_GC, 3 etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, gel concentrado - Aerosil 200®, vacío en la última etapa.

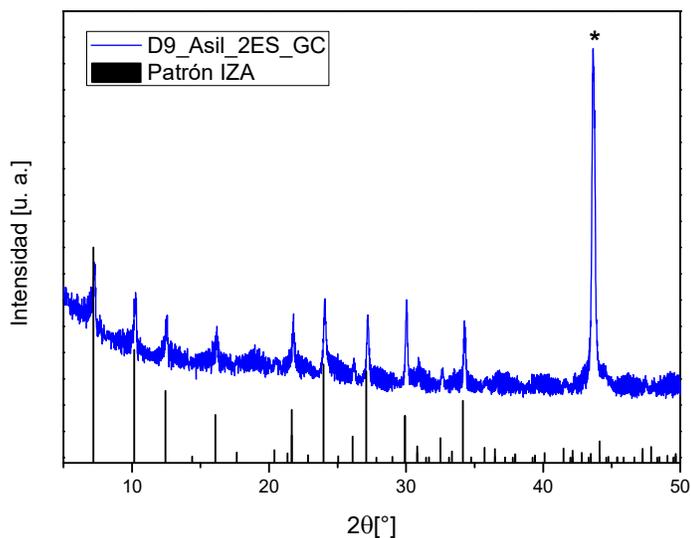
Puede observarse que las membranas que fueron modificadas presentan una mejora significativa en el intercrecimiento de los cristales y una mayor homogeneidad en la superficie de la película comparadas con las membranas que no fueron modificadas.

Si se observan las Figuras 4.22c y 4.22d puede verse que los cristales son de menor tamaño comparados con las síntesis realizadas durante 8 horas, este resultado era esperado según lo observado en la membrana D5\_Asil\_3ES\_GC y en los polvos sintetizados bajo las mismas condiciones de síntesis (Figura 3.4 - Capítulo 3). También puede observarse que la película quedó recubierta por una delgada capa de gel de síntesis amorfo que no completó la cristalización. La modificación con APTES promueve la nucleación y el crecimiento de la película de zeolita y además puede proveer una barrera que previene la disolución o posible transformación de la anterior capa de zeolita depositada, mejorando las propiedades permoselectivas de las membranas. Caro y colaboradores [16] reportaron que el tratamiento con APTES de la capa previa de zeolita es importante para preparar la siguiente capa con el objetivo de obtener membranas libres de defectos sobre soportes de  $\alpha$ -alúmina a partir de una solución clara.

En las Figuras 4.22e y 4.22f se presentan las imágenes SEM de la membrana D11\_Asil\_3ES\_GC la cual se modificó con APTES en todas las etapas de síntesis, se realizó vacío sólo en la última etapa y tuvo el mismo número de etapas de síntesis que D4\_Asil\_3ES\_GC (Figura 4.9). Al igual que en los casos anteriores (membranas D9\_Asil\_2ES\_GC y D10\_Asil\_3ES\_GC) el APTES mejoró la homogeneidad y el intercrecimiento de la película obtenida. Si se comparan las membranas D9\_Asil\_2ES\_GC (2 etapas de síntesis) y D11\_Asil\_3ES\_GC (3 etapas de síntesis), las cuales tuvieron síntesis hidrotérmicas a 363 K durante 8h puede observarse que D11\_Asil\_3ES\_GC presenta una superficie más homogénea que D9\_Asil\_2ES\_GC. Puede decirse que al realizarse vacío en todas las etapas de síntesis, la película de zeolita NaA obtenida reproduce la morfología de la estructura del soporte de acero inoxidable y por eso en las Figura 4.22a y 4.22b se observa la presencia de “canales” en la superficie de D9\_Asil\_2ES\_GC. Al realizarse vacío en la última etapa de síntesis se observa la formación de una

película de zeolita más compacta y suavizada, como fue el caso para la membrana D11\_Asil\_3ES\_GC. Como es bien sabido, la naturaleza y la morfología del soporte tienen un efecto sustancial en la microestructura final de la película de zeolita obtenida. Cuando se utilizan soportes cerámicos, se puede obtener una cobertura más fácil del soporte teniendo en cuenta la superficie más lisa en comparación con la del acero inoxidable poroso.

Mediante difracción de rayos X se confirmó la formación de la fase de zeolita NaA pura con un alto grado de cristalinidad en las membranas modificadas con APTES. En la Figura 4.23 se presenta el difractograma obtenido para la membrana D9\_Asil\_2ES\_GC, el cual evidencia que la modificación con APTES no produjo ningún efecto desfavorable en la formación de zeolita NaA.



**Figura 4.23.** Difractograma de la membrana D9\_Asil\_2ES\_GC modificada APTES.

### **Solución clara: Ludox AS 40® y efecto de emplear autoclave**

Mediante el estudio de los polvos de zeolita NaA sintetizados en el Capítulo 3 a partir de una solución de síntesis clara, se determinó que la mejor fuente de silicio para este tipo de síntesis es el Ludox AS40®. Sumado esto, lo

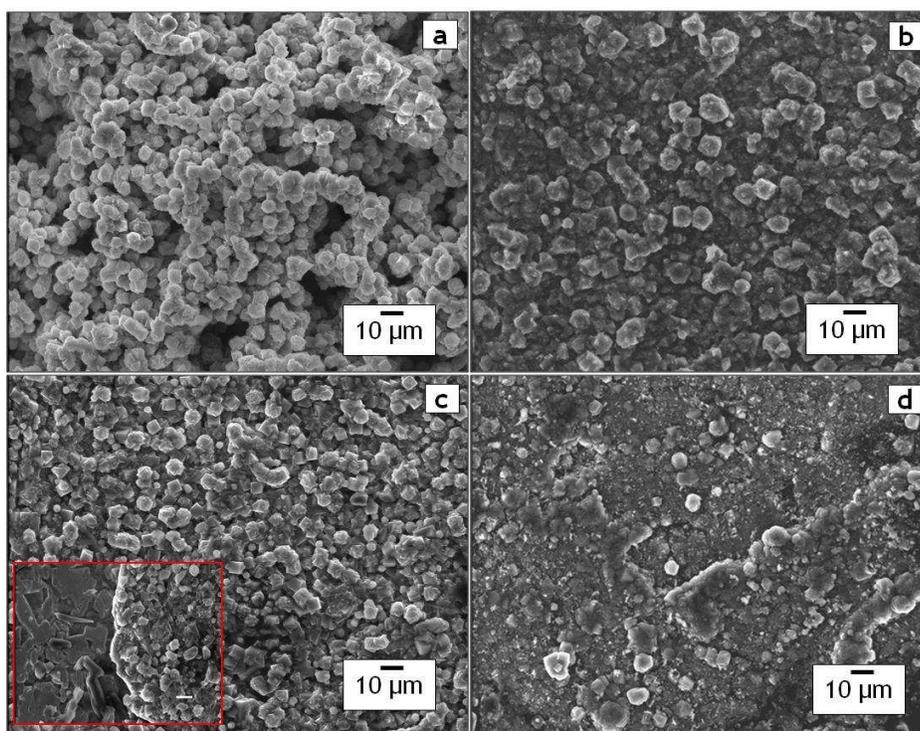
encontrado en la sección 4.3.3 reveló que esta fuente de silicio permite la formación de una película de zeolita con mayor homogeneidad en cuanto a tamaño y forma de los cristales, pero bajo grado de inter-crecimiento (Figura 4.18), comparada con las membranas en las que se empleó el Aerosil 200® (Figura 4.16). Basados en los resultados anteriores, todas las membranas mostradas en esta sección se sintetizaron empleando el Ludox AS40® como fuente de silicio bajo las condiciones determinadas en la sección 4.3.3. Teniendo en cuenta que los trabajos que reportan la síntesis de membranas de zeolita NaA a partir de una solución clara utilizan autoclave [11,14,18], las membranas D13\_Ludox\_3ES\_SC y D14\_Ludox\_2ES\_SC fueron sintetizadas en autoclave. En la Tabla 4.5 se presentan las condiciones de síntesis de las membranas estudiadas.

**Tabla 4.5.** Membranas modificadas con APTES en todas las etapas de síntesis a partir de una solución clara.

Membrana	Recipiente de síntesis	Etapas de síntesis	Concentración de APTES (mM)
D12_Ludox_3ES_SC	Polipropileno	3	2,56
D13_Ludox_3ES_SC	Autoclave (teflón)	3	2,56
D14_Ludox_2ES_SC	Autoclave (teflón)	2	5,12

En la Figura 4.24 se muestran las imágenes SEM de las membranas D12\_Ludox\_3ES\_SC, D13\_Ludox\_3ES\_SC y D14\_Ludox\_2ES\_SC. Si se comparan las membranas D8\_Ludox\_3ES\_SC (Figura 4.18) y D12\_Ludox\_3ES\_SC las cuales fueron sintetizadas en vasos de polipropileno, en el montaje de síntesis esquematizado en la Figura 4.2, puede observarse como el APTES mejoró notablemente el intercrecimiento y la morfología de la película obtenida. La membrana D13\_Ludox\_3ES\_SC que fue sintetizada en autoclave y modificada con APTES en todas las etapas de síntesis, presentó una mejora adicional exhibiendo un alto

intercrecimiento y una película de zeolita compacta al compararse con la membrana D8\_Ludox\_3ES\_SC. Sin embargo, la película de la membrana D13\_Ludox\_3ES\_SC presentó un desprendimiento del soporte (Figura insertada en 4.24c), lo cual podría deberse a que la adherencia entre la película de zeolita obtenida a partir de una solución clara y el soporte de acero inoxidable es menor que la obtenida cuando la síntesis se realizó a partir de un gel concentrado, lo cual podría estar relacionado con la mayor alcalinidad y dilución de precursores en la solución clara. Considerando lo anterior, la membrana D14\_Ludox\_2ES\_SC se sintetizó empleando el doble de concentración del agente ligante APTES (5,12 mM) y con sólo dos etapas de síntesis para evitar el desprendimiento de la película debido a elevados espesores o produciéndose fracturas de la misma como ya se observó en la membrana D1\_Asil\_4ES\_GC (Figura 4.9a y b).



**Figura 4.24.** Imágenes SEM a 600X de las membranas sintetizadas a 333 K -24 horas, solución clara con Ludox AS40®. a. Membrana D8\_Ludox\_3ES\_SC, 3 etapas de síntesis, vacío en todas las etapas, sin APTES. b. Membrana D12\_Ludox\_3ES\_SC, 3 etapas de síntesis, vacío en todas las etapas, con APTES (2,56 mM) c. Membrana D13\_Ludox\_3ES\_SC, 3 etapas de síntesis en autoclave, con APTES (2,56 mM). d. Membrana D14\_Ludox\_2ES\_SC, 3 etapas de síntesis en autoclave, con APTES (5,12 mM).

El APTES generalmente es empleado como agente de acoplamiento, por ejemplo en la modificación de superficies de sílice para promover la adhesión de películas de polímeros sobre vidrio y en la silanización de superficies de sílice [41,42] para ser empleadas por ejemplo, en la fijación de nanopartículas de metal a sustratos de sílice. Caro y colaboradores reportaron que mediante la formación de enlaces covalentes el APTES mejora la fijación de los precursores de la solución de síntesis sobre la superficie de soportes, promoviendo la nucleación y el crecimiento de la película de zeolita NaA soportada en discos  $\alpha$ -alúmina [16]. Los soportes estudiados en esta Tesis mostraron una menor adhesión de la película de zeolita, por lo que fue necesario optimizar la concentración de APTES empleada durante la funcionalización del soporte, esto podría ser debido a la diferente naturaleza química entre los soportes cerámicos y los de acero inoxidable poroso.

Como puede observarse en la Figura 4.24d, al duplicar la concentración de APTES en la membrana se logró la formación de una membrana con un alto intercrecimiento y más homogénea que D13\_Ludox\_3ES\_SC. Además, la membrana D14\_Ludox\_2ES\_SC no presentó el desprendimiento de la película, como sí se dio en D13\_Ludox\_3ES\_SC. En la literatura se han reportado pocos trabajos que sinteticen membranas sobre soportes de acero inoxidable. Caro y colaboradores [40] emplearon otro agente ligante como el 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) en la síntesis directa de membranas de zeolita NaA sobre soportes cerámicos y metálicos. Sin embargo, cuando utilizaron soportes de acero inoxidable sin modificar no lograron obtener la fase de zeolita NaA pura.

#### 4.4. CONCLUSIONES

Empleando el método de crecimiento secundario asistido con vacío se sintetizaron membranas de zeolita NaA sobre discos de acero inoxidable a partir de un gel concentrado y de una solución clara. Se determinó que las mejores condiciones de siembra fueron: la suspensión de semillas SGE48\_353 con una concentración de 11,5 g/L y un tamaño de partícula promedio de 1,36  $\mu\text{m}$ , empleando 4 ciclos de inmersión asistidos con vacío. Lo anterior fue logrado luego de optimizar las condiciones de síntesis de las semillas, evaluando el efecto de la concentración de las suspensiones y probando diferentes ciclos de siembra. Por otro lado, se estudió el efecto de diferentes fuentes de silicio como el Aerosil 200<sup>®</sup>, el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz y el Ludox AS40<sup>®</sup>, obteniéndose en todos los casos la fase de zeolita NaA pura. Cuando se utilizó el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz se obtuvieron membranas con morfología similar a las que se sintetizaron a partir de sílice comercial. Lo anterior es un paso importante en la utilización de este tipo de residuos agroindustriales de la región para generar productos de mayor valor agregado y además contribuir al beneficio del medio ambiente.

Mediante la modificación del soporte con el agente ligante APTES se logró un mayor intercrecimiento de los cristales de zeolita mejorándose notablemente la morfología de las membranas obtenidas a partir de gel concentrado. Además, cuando esta modificación se acopló con la realización de vacío en la última etapa de síntesis se obtuvieron películas de zeolita más suavizadas (lisas). Para el caso de solución clara, cuando la síntesis se realizó en recipientes de polipropileno se evidenció un pobre intercrecimiento y una débil adherencia de la película de zeolita al soporte. Sin embargo, mediante la realización de la síntesis en autoclave, se observó una notable mejora en el intercrecimiento de la película y posteriormente, duplicando la concentración de APTES se logró obtener una película de zeolita compacta, uniforme y sin desprendimiento del disco de acero inoxidable.

#### 4.5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Michalkiewicz, B., Koren, Z. C. (2015). Zeolite membranes for hydrogen production from natural gas: state of the art. *Journal of Porous Materials*, 22(3), 635-646.

[2] Carreon, M.A.; Li, S.; Falconer, J.L.; Noble, R.D (2008). Sapo-34 seeds and membranes prepared using multiple structure directing agents. *Advanced Materials*, 20(4), 729-732

[3] Lai, Z., Bonilla, G., Diaz, I., Nery, J. G., Sujaoti, K., Amat, M. A., Vlachos, D. G. (2003). Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Science*, 300(5618), 456-460.

[4] Yu, L., Korelskiy, D., Grahn, M., Hedlund, J. (2015). Very high flux MFI membranes for alcohol recovery via pervaporation at high temperature and pressure. *Separation and Purification Technology*, 153, 138-145.

[5] Van den Bergh, J., Tihaya, A., Kapteijn, F.(2010). High temperature permeation and separation characteristics of an all-silica DDR zeolite membrane. *Microporous and Mesoporous. Materials*. 132 (1-2) 137-147.

[6] Huang, A., Liang, F., Steinbach, F., Gesing, T. M., Caro, J. (2010). Neutral and cation-free LTA-type aluminophosphate (AlPO<sub>4</sub>) molecular sieve membrane with high hydrogen permselectivity. *Journal of the American Chemical Society*, 132(7), 2140-2141.

[7] Huang, A., Wang, N., Caro, J. (2012). Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports. *Journal of membrane science*, 389, 272-279.

[8] Li, H., Xu, J., Wang, J., Yang, J., Bai, K., Lu, J., Yin, D. (2014). Seed-free synthesis of highly permeable zeolite NaA membranes through deposition of APTES-functionalized alumina particles on macroporous supports. *Journal of Membrane Science*, 471, 84-93.

- [9] Tiscareno-Lechuga, F., Tellez, C., Menendez, M., Santamarí, J. (2003). A novel device for preparing zeolite–A membranes under a centrifugal force field. *Journal of membrane science*, 212(1), 135-146.
- [10] Caro, J., Albrecht, D., Noack, M. (2009). Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation?. *Separation and Purification Technology*, 66(1), 143-147.
- [11] Huang, A., Lin, Y. S., Yang, W. (2004). Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding. *Journal of membrane science*, 245(1), 41-51.
- [12] Berenguer-Murcia, Á., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, Á. (2005). Preparation of silicalite-1 layers on Pt-coated carbon materials: a possible electrochemical approach towards membrane reactors. *Microporous and mesoporous materials*, 78(2), 159-167.
- [13] Feng, C., Khulbe, K.C., Matsuura, T., Farnood, R., Ismail, A.F. (2015) Recent Progress in Zeolite/Zeotype Membranes. *Journal of Membrane Science and Research* 1(2) 49-72.
- [14] Huang, A., Liang, F., Steinbach, F., Caro, J. (2010). Preparation and separation properties of LTA membranes by using 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Journal of membrane science*, 350(1-2), 5-9.
- [15] Huang, A., Caro, J. (2011). Facile synthesis of LTA molecular sieve membranes on covalently functionalized supports by using diisocyanates as molecular linkers. *Journal of Materials Chemistry*, 21(30), 11424-11429.
- [16] Huang, A., Wang, N., Caro, J. (2012). Synthesis of multi-layer zeolite LTA membranes with enhanced gas separation performance by using 3-aminopropyltriethoxysilane as interlayer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 294-301.
- [17] Liu, Y., Yang, Z., Yu, C., Gu, X., Xu, N. (2011). Effect of seeding methods on growth of NaA zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143(2), 348-356.

- [18] Ge, Q., Shao, J., Wang, Z., Yan, Y. (2012). Effects of the synthesis hydrogel on the formation of zeolite LTA membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 303-310.
- [19] Wang, C. F., Li, J. S., Wang, L. J., Sun, X. Y. (2008). Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1), 58-64.
- [20] Li, L., Liu, N., McPherson, B., Lee, R. (2007). Enhanced water permeation of reverse osmosis through MFI-type zeolite membranes with high aluminum contents. *Industrial and engineering chemistry research*, 46(5), 1584-1589.
- [21] Ban, T., Ohwaki, T., Ohya, Y., Takahashi, Y. (1999). Influence of the addition of alkanolamines and tetramethylammonium hydroxide on the shape and size of zeolite-A particles. *International Journal of Inorganic Materials*, 1(3), 243-251.
- [22] Masuda, T., Sato, A., Hara, H., Kouno, M., Hashimoto, K. (1994). Preparation of a dense ZSM-5 zeolite film on the outer surface of an alumina ceramic filter. *Applied Catalysis A: General*, 111(2), 143-150.
- [23] Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte, J., Otterstedt, J. E. (1994). The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1. *Zeolites*, 14(7), 557-567.
- [24] Lovallo, M. C., Tsapatsis, M. (1996). Preferentially oriented submicron silicalite membranes. *AIChE journal*, 42(11), 3020-3029.
- [25] Alfaro, S., Rodriguez, C., Valenzuela, M. A., Bosch, P. (2007). Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. *Materials Letters*, 61(23), 4655-4658.
- [26]. Julbe, A. (2007). Chapter 6: Zeolite Membranes - Synthesis, characterization and application. En Cejka, J., Van Bekkum, H., Corma, A., Schueth, F. *Introduction to Zeolite Molecular Sieves* (pp. 188-190).Amsterdam: Elsevier.
- [27] Pina, M. P., Arruebo, M., Felipe, M., Fleta, F., Bernal, M. P., Coronas, J., Santamaría, J. (2004). A semi-continuous method for the synthesis of NaA zeolite membranes on tubular supports. *Journal of membrane science*, 244(1), 141-150.

- [28] Tiscareno-Lechuga, F., Tellez, C., Menendez, M., Santamaría, J. (2003). A novel device for preparing zeolite—A membranes under a centrifugal force field. *Journal of membrane science*, 212(1), 135-146.
- [29] Pera-Titus, M., Llorens, J., Cunill, F., Mallada, R., Santamaría, J. (2005). Preparation of zeolite NaA membranes on the inner side of tubular supports by means of a controlled seeding technique. *Catalysis today*, 104(2), 281-287.
- [30] Huang, A., Lin, Y. S., Yang, W. (2004). Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding. *Journal of membrane science*, 245(1), 41-51.
- [31] Huang, A., Yang, W. (2007). Electrophoretic technique for hydrothermal synthesis of NaA zeolite membranes on porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports. *Materials research bulletin*, 42(4), 657-665.
- [32] Jiang, H., Zhang, B., Lin, Y. S., Li, Y. (2004). Synthesis of zeolite membranes. *Chinese Science Bulletin*, 49(24), 2547-2554.
- [33] Bosko, M.L., Ojeda, F., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. (2009). NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes. *Journal of membrane science*, 331(1-2) 57-65.
- [34] Okamoto, K. I., Kita, H., Horii, K., Kondo, K. T. (2001). Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures. *Industrial and engineering chemistry research*, 40(1), 163-175.
- [35] Galeano, Y. M., Cornaglia, L., Tarditi, A. M. (2016). NaA zeolite membranes synthesized on top of APTES-modified porous stainless steel substrates. *Journal of Membrane Science*, 512, 93-103.
- [36] Gora, L., Jansen, J. C., Maschmeyer, T. (2000). Controlling the Performance of Silicalite-1 Membranes. *Chemistry-A European Journal*, 6(14), 2537-2543.
- [37] Alfaro, S., Valenzuela, M. A., Bosch, P. (2009). Synthesis of silicalite-1 by dry-gel conversion method: factors affecting its crystal size and morphology. *Journal of Porous Materials*, 16(3), 337-342.

[38] Yang, S. Q., Yuan, P., He, H. P., Qin, Z. H., Zhou, Q., Zhu, J. X., Liu, D. (2012). Effect of reaction temperature on grafting of  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite. *Applied Clay Science*, 62, 8-14.

[39] Kishor, R., Ghoshal, A. K. (2015). APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 262, 882-890.

[40] Huang, A., Liu, Q., Wang, N., Tong, X., Huang, B., Wang, M., Caro, J. (2013). Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. *Journal of membrane science*, 437, 57-64.

[41] Vandenberg, E. T., Bertilsson, L., Liedberg, B., Uvdal, K., Erlandsson, R., Elwing, H., Lundström, I. (1991). Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(1), 103-118.

[42] Cauda, V., Schlossbauer, A., Kecht, J., Zürner, A., Bein, T. (2009). Multiple core-shell functionalized colloidal mesoporous silica nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32), 11361-11370.

# CAPÍTULO 5

---

*Propiedades permoselectivas de las  
membranas de zeolita NaA*



## 5.1. RESUMEN

Con el objetivo de estudiar la influencia de los parámetros de síntesis analizados en los capítulos 3 y 4 sobre la permeación de  $H_2$ , se evaluaron las propiedades permo-selectivas en membranas tubulares de zeolita NaA a diferentes temperaturas: 373, 423 y 453 K y un rango de presión entre 10 kPa y 100 kPa. Las membranas de zeolita fueron sintetizadas mediante el método de crecimiento secundario siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4. Previo a las mediciones de permeación, todas las membranas fueron tratadas térmicamente con el objetivo de eliminar las moléculas de  $H_2O$  ocluidas en la estructura de la zeolita y lograr la estabilización del flujo de  $H_2$ .

Las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado exhibieron un aumento en los flujos de permeación con la temperatura. Por otro lado, las membranas sintetizadas mediante solución de síntesis clara presentaron un comportamiento inverso con la temperatura, al aumentar la temperatura se presentó una disminución en el flujo de permeación de todos los gases evaluados. Se realizaron mediciones de permeación para  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ . Los mejores factores de separación ideales se obtuvieron a 453 K para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado.

Mediante el ajuste de los datos experimentales empleando las ecuaciones presentadas en el Capítulo 1 para el transporte de gas a través de los poros zeolíticos y no zeolíticos se estimó la contribución de cada mecanismo (zeolítico, Knudsen o viscoso) en las membranas evaluadas.

## 5.2. INTRODUCCIÓN

El potencial uso del hidrógeno como portador de energía ha incentivado el desarrollo de procesos alternativos para la producción de hidrógeno. Además, el hidrógeno se emplea como materia prima en varios procesos industriales, desde químicos y metalúrgicos a petroquímicos, electrónicos y vidrio. Sin embargo, éste no se obtiene puro y es necesario separarlo de los demás productos de reacción. Las tecnologías basadas en membranas son consideradas las más prometedoras para su separación. Características como alta eficiencia, reducción de costos y una mayor flexibilidad de operación se pueden lograr empleando una membrana selectiva al  $H_2$  para extraerlo de un reactor de membrana, el cual combina las etapas de reacción y separación en el mismo proceso. Las membranas de zeolita exhiben un alto flujo de permeación de hidrógeno y una selectividad moderada, pueden operar a bajas temperaturas y poseen una alta resistencia química y mecánica. Por otro lado, analizando el tipo de soporte empleado en el desarrollo de membranas compuestas, los soportes de acero inoxidable poroso tienen como principal ventaja que son fácilmente ensamblados al módulo de permeación en comparación con los soportes cerámicos.

Como se ha mencionado anteriormente, la zeolita NaA es atractiva para este tipo de aplicaciones debido a su pequeño tamaño de poro (0,41 nm); sin embargo, aún no se ha logrado una buena reproducibilidad en la síntesis de membranas zeolíticas y las selectividades reportadas para mezclas gaseosas binarias ligeramente superan los coeficientes de difusión Knudsen, indicando una predominancia de este mecanismo sobre el de tamiz molecular [1-4.]. En general, las bajas selectividades son atribuidas a la permeación de los gases a través de los poros no zeolíticos (defectos intercristalinos de la película de zeolita). Estos poros no zeolíticos pueden formarse por diferentes causas: *i*) el proceso de deshidratación de la zeolita NaA que podría producir grietas y/o la contracción de la estructura, *ii*) el crecimiento no homogéneo de las películas zeolíticas sobre soportes macroporosos, *iii*) la expansión-contracción de la red en presencia de otros gases [5-7]. Por otro lado, en la literatura se han analizado los factores que influyen la formación de películas de zeolita continuas y libres de defectos.

Breytenbach y colaboradores [8] explican que existen limitaciones termodinámicas que restringen el intercrecimiento de los cristales; mientras que Caro y colaboradores [9] reportan que es difícil lograr un buen intercrecimiento de los cristales de zeolita NaA debido a la fuerte carga negativa (potencial zeta) que poseen las unidades (bloques) de construcción de los cristales.

Debido a la coexistencia de los poros zeolíticos y no zeolíticos en las membranas se presentan simultáneamente los tres mecanismos de difusión expuestos en el Capítulo 1: *i*) Flujo zeolítico (a través de los poros de la zeolita), *ii*) Flujo Knudsen (a través de poros no zeolíticos), *iii*) Flujo viscoso (a través de poros no zeolíticos) [10]. En este Capítulo se describe la caracterización de membranas tubulares de zeolita NaA mediante la medición de flujos de permeación de gases puros ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ) y en mezclas binarias ( $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$  e  $H_2/CO_2$ ). Además, mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos se presenta una estimación de cada contribución al flujo total medido.

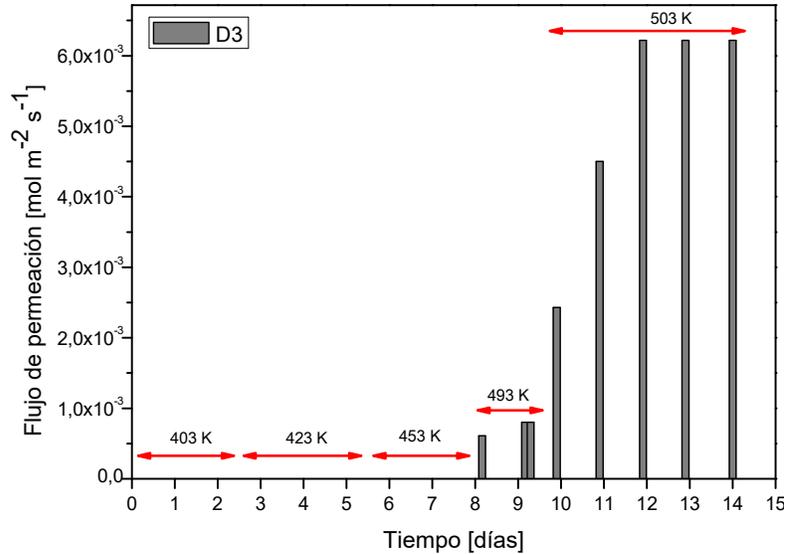
### 5.3. OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA DE PRETRATAMIENTO

El uso de soportes tubulares es considerado más adecuado para aplicaciones industriales que los soportes con superficies planas como los discos [5]. En este Capítulo se presentan los resultados de permeación de membranas tubulares de zeolita NaA sintetizadas empleando las mejores condiciones de síntesis obtenidas con los soportes en forma de discos.

Como se mencionó anteriormente en el Capítulo 4, se realizaron síntesis hidrotérmicas sucesivas de zeolita hasta que la membrana fue impermeable al  $N_2$  a temperatura ambiente y una diferencia de presión ( $\Delta P$ ) de 100 kPa, esto se tomó como punto de partida para el inicio del tratamiento térmico de la membrana. Esta etapa de calentamiento es necesaria para eliminar las moléculas de  $H_2O$  retenidas en la estructura de la zeolita y lograr un flujo de hidrógeno constante. Para esto se probaron temperaturas de 403, 423, 453 y 503 K. Se empleó una velocidad de calentamiento de  $1\text{ K min}^{-1}$  para evitar la formación de defectos en la

película de zeolita, durante la eliminación de las moléculas de H<sub>2</sub>O de la estructura, y minimizar los efectos producidos por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la zeolita y el soporte de acero inoxidable. El calentamiento se realizó a  $\Delta P = 0$  kPa y sólo se presurizó el sistema cuando se midió flujo de permeación.

En la Figura 5.1 se presenta la evolución en el tiempo del flujo de permeación de H<sub>2</sub> en la membrana D3\_Asil\_2ES\_GC, la cual tuvo dos etapas de síntesis a 363 K durante 8 horas, vacío en todas las etapas y se empleó gel concentrado (Tabla 4.2, capítulo 4). Como puede verse en la Figura 5.1, a bajas temperaturas (403 - 453 K) no se detectó flujo de H<sub>2</sub> incluso después de 7 días de tratamiento térmico continuo. Al elevar la temperatura hasta 493 K se observó flujo de hidrógeno en el permeado, sin embargo aún después de 24 horas el flujo de permeación continuó aumentando. Luego, se incrementó la temperatura a 503 K y se logró un flujo constante después de 48 horas, el cual se mantuvo invariable durante 24 horas más de evaluación.



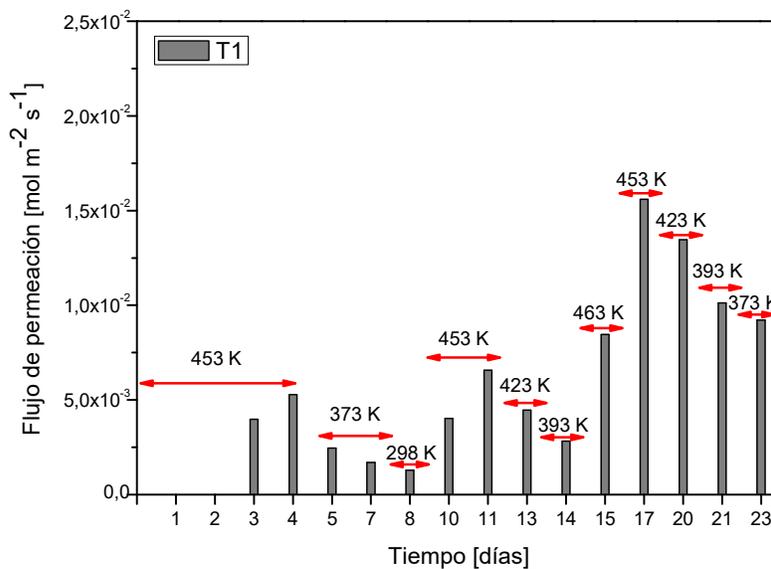
**Figura 5.1.** Evolución del flujo de permeación de H<sub>2</sub> con la temperatura y el tiempo a  $\Delta P = 100$  kPa. Membrana D3\_Asil\_2ES\_GC, dos etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil 200®.

Con las membranas tubulares también se realizó el estudio de la temperatura y el tiempo de pre-tratamiento similar al realizado en la membrana D3\_Asil\_2ES\_GC. Se decidió comenzar las experiencias de permeación empleando como temperatura de tratamiento 453 K que fue la temperatura a la que inicialmente se evidenció flujo de permeado en D3\_Asil\_2ES\_GC.

En la Figura 5.2 se presentan los resultados obtenidos para la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC. Tanto D3\_Asil\_2ES\_GC como T1\_Asil\_3ES\_GC presentaron una variación significativa en el flujo de permeación a través del tiempo de evaluación y ciclos de enfriamiento - calentamiento; presentándose mayores variaciones cuando la membrana fue enfriada hasta temperatura ambiente y nuevamente calentada hasta 453 K. La membrana T1\_Asil\_3ES\_GC necesitó dos días de calentamiento a 453 K para que se detectara flujo de permeado a 50 kPa y se obtuvo un factor de separación (FS)  $H_2/N_2$  ideal de 6,4. Debido a que el flujo de  $H_2$  presentó un aumento de aproximadamente el 30 % entre los días 3 y 4 a 453 K, la membrana se enfrió hasta 373 K para realizar las medidas de permeación ya que generalmente es a esta temperatura a la que se reportan las propiedades permoselectivas de este tipo de membranas [9,11]. Sin embargo, a 373 K el flujo de  $H_2$  bajó a la mitad y el factor de separación ideal  $H_2/N_2$  fue de 4,1; considerablemente menor que el obtenido a 453 K. Al seguir enfriando hasta 298 K se observó una ligera disminución en el flujo y también en el FS  $H_2/N_2$ , obteniéndose un valor de 3,7. Debido al comportamiento anterior, se calentó nuevamente hasta 453 K, siendo necesarios dos días de calentamiento continuo para que la membrana recuperara el flujo de permeación obtenido en el día 4. Además, se evidenció un aumento de aproximadamente el 20 %, pasando de  $5,28 \times 10^{-3}$  a  $6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , sin embargo este incremento en el flujo de permeación de  $H_2$  no afectó el FS, el cual fue de 6,5; valor similar al observado a esta temperatura en el día 4. Luego se realizaron mediciones de flujo a temperaturas intermedias (393 y 423 K) en las cuales se observó que el flujo de permeación de  $H_2$  disminuye al disminuir la temperatura de medición.

Al incrementarse la temperatura hasta 463 K y luego disminuir a 453 K se observó un aumento significativo en el flujo de permeación; pasando de  $6,56 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a  $1,56 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 2,4 veces mayor. Después de evidenciar este incremento en el flujo de permeación, el factor de separación exhibió una

disminución pasando de 6,5 a 5,5 respectivamente. El comportamiento anterior probablemente se debió a que la película de zeolita NaA sigue perdiendo agua durante el tiempo de calentamiento y evaluación. Posteriores mediciones a 423, 393 K y 373 K (días 20, 21 y 23 de la Figura 5.2) mostraron que al disminuir la temperatura disminuye el flujo de permeación de H<sub>2</sub>. Después del día de evaluación 23, cuando la temperatura se aumentó nuevamente hasta 453 K, solamente se observó un aumento del 20% en el flujo de H<sub>2</sub> con respecto al valor medido previamente a la misma temperatura.



**Figura 5.2.** Evolución del flujo de permeación de H<sub>2</sub> en la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC a  $\Delta P = 50$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil 200®.

Los resultados anteriores son consistentes con algunos trabajos publicados de membranas de zeolita NaA en los cuales realizan un calentamiento a 473 K por más de 3 días e incluso realizan pre-tratamientos en vacío durante 24 h a 343 K y 14 kPa para la completa eliminación del H<sub>2</sub>O contenida en la membrana [8,12]. Algunos trabajos reportan que bajo las condiciones de permeación empleadas, las membranas de zeolita NaA resultaron ser impermeables a los gases evaluados, debido a que las membranas no estaban completamente secas [12,13].

Evidentemente, la presencia de agua en la estructura hidrófila de la zeolita NaA conduce a esta impermeabilidad. Tomando como base lo observado en el flujo de permeación de H<sub>2</sub> de la membrana D3\_Asil\_2ES\_GC (Figura 5.1) y la membrana tubular T1\_Asil\_3ES\_GC (Figuras 5.2), todas las membranas fueron calentadas en flujo de H<sub>2</sub> a 503 K y  $\Delta P = 0$  a una velocidad de calentamiento de 1 K min<sup>-1</sup> durante 2 días antes de realizar las mediciones de permeación.

#### 5.4. PERMEACIÓN DE GASES PUROS

##### 5.4.1. *Membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado*

A continuación se presentan los resultados de permeación obtenidos para las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado en soportes tubulares. Estas fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4. En la Tabla 5.1 se detallan las condiciones de síntesis de cada membrana. La nomenclatura empleada es la siguiente: Ti\_X\_Y\_Z, donde i es el número de la membrana, X la fuente de silicio empleada, Y el número de etapas de síntesis hidrotérmica y Z la ruta de síntesis.

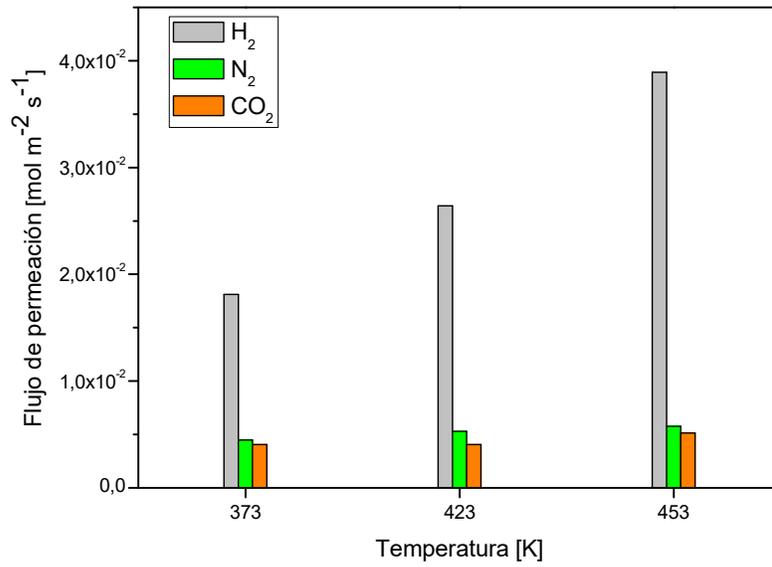
**Tabla 5.1.** Condiciones de síntesis de las membranas tubulares - gel concentrado.

Membranas	Fuente de silicio	Síntesis	Vacío		APTES <sup>a</sup>
			Todas	Última	
T1_Asil_3ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	3	Sí	-	No
T2_Asil_2ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	2	-	Sí	Sí
T3_Asil_3ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	3	-	Sí	Sí
T4_Asil_3ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	3	Sí	-	Sí
T5_Asil_3ES_GC	Aerosil 200 <sup>®</sup>	3	-	Sí	Sí
T6_SiArroz_2ES_GC	SiO <sub>2</sub> _Arroz	2	-	Sí	No
T7_SiArroz_3ES_GC	SiO <sub>2</sub> _Arroz	3	-	Sí	Sí
T8_SiArroz_3ES_GC	SiO <sub>2</sub> _Arroz	3	-	Sí	Sí

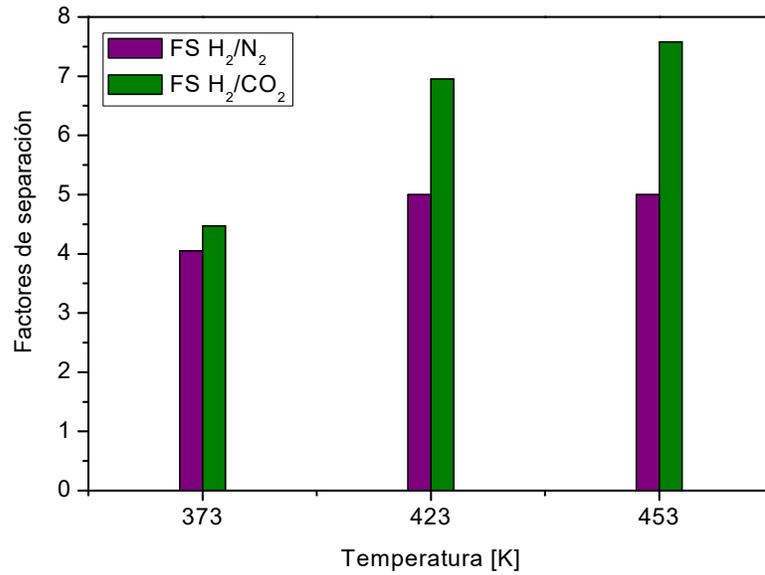
<sup>a</sup> APTES en la primera etapa de síntesis

#### **Fuente de silicio Aerosil 200<sup>®</sup>**

La membrana T1\_Asil\_3ES\_GC, la cual fue empleada para la optimización de la temperatura de tratamiento térmico de las membranas, presentó estabilidad en el flujo de permeación después del día 23 de evaluación (Figura 5.2). En la Figura 5.3 se muestran los flujos de permeación de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a un  $\Delta P = 100$  kPa para la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC y en la Figura 5.4 se presentan los respectivos factores de separación (FS) ideales. Puede observarse que el N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> presentaron el mismo comportamiento que el H<sub>2</sub> (Figura 5.2) con la temperatura, al aumentar la temperatura de evaluación se evidenció un incremento en el flujo de permeación. Los mayores FS ideales obtenidos fueron de 5,0 y 7,6 para H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> respectivamente, ambos a 453 K. También puede verse que el FS presentó la misma tendencia que el flujo con la temperatura; a mayor temperatura mayor FS ideal. Lo cual es debido a que el incremento del flujo de permeación de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es menor comparado con el incremento que se evidencia en el flujo de H<sub>2</sub> con la temperatura. Comparando los flujos de permeación obtenidos entre 373 y 453 K, el flujo de H<sub>2</sub> fue 2,2 veces mayor a 453 K; mientras que los flujos de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> fueron 1,3 veces mayores a 453 K.



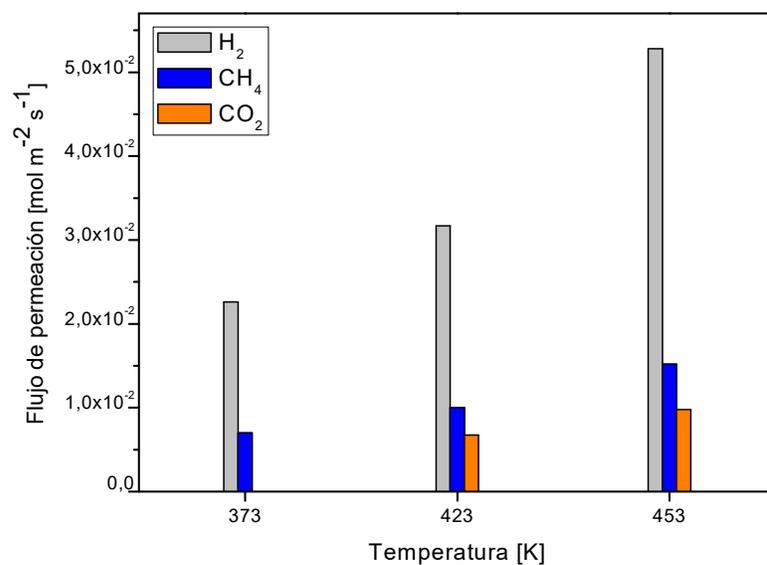
**Figura 5.3.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC a  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil 200®.



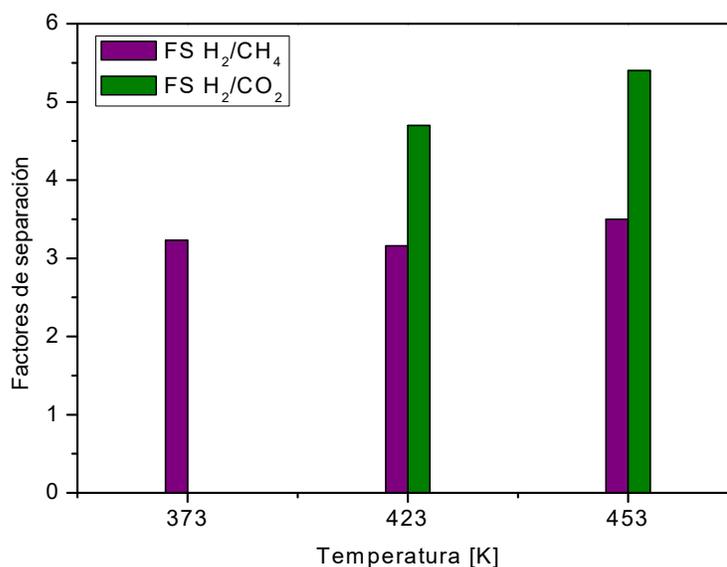
**Figura 5.4.** Factores de separación ideales de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a  $\Delta P = 100$  kPa en la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil 200®.

En la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC los menores FS ideales obtenidos fueron a 373 K y sus valores cercanos al coeficiente Knudsen ( $H_2/N_2 = 3,7$  e  $H_2/CO_2 = 4,7$ ) y a 423 y 453 K se obtuvieron FS ideales mayores que los respectivos coeficientes Knudsen para  $H_2/N_2$  e  $H_2/CO_2$ .

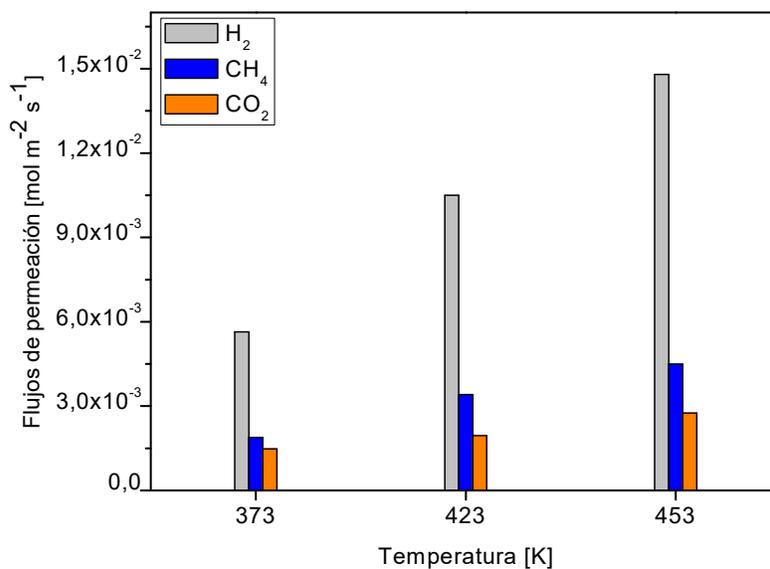
Los resultados de las mediciones de gas puro para las membranas T2\_Asil\_2ES\_GC y T3\_Asil\_3ES\_GC, modificadas con APTES en la primera etapa de síntesis y aplicando vacío sólo en la última, se muestran en las Figuras 5.5 - 5.8. Los flujos de permeación para  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  se presentan en las Figuras 5.5 y 5.7, y los FS en las Figuras 5.6 y 5.8.



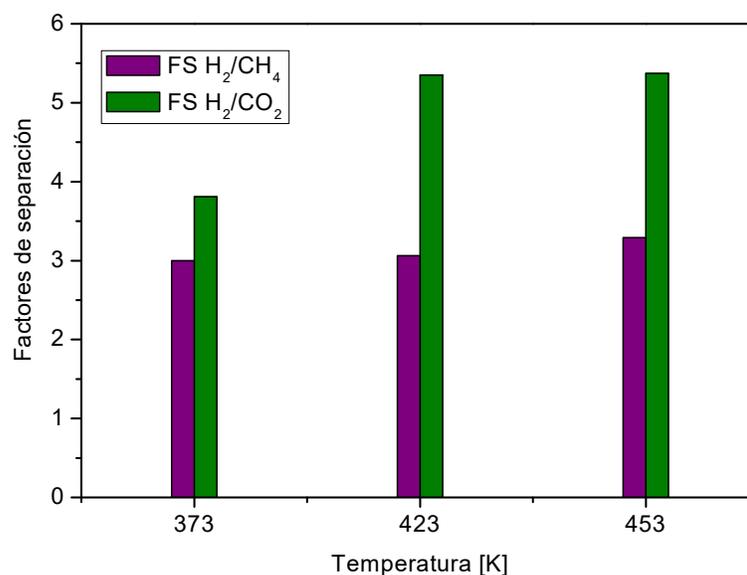
**Figura 5.5.** Flujos de permeación de  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  en la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC a  $\Delta P = 100$  kPa. Dos etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.



**Figura 5.6.** Factores de separación de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC a  $\Delta P = 100$  kPa. Dos etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.



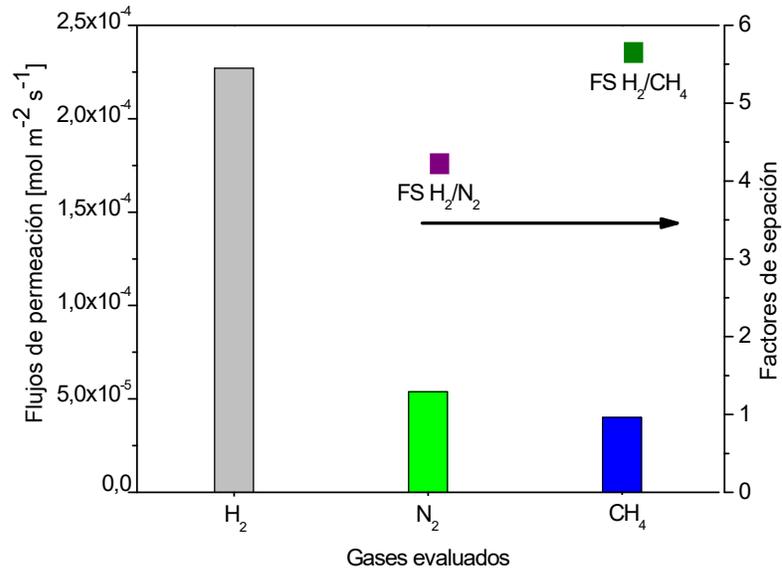
**Figura 5.7.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> de la membrana T3\_Asil\_3ES\_GC a  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.



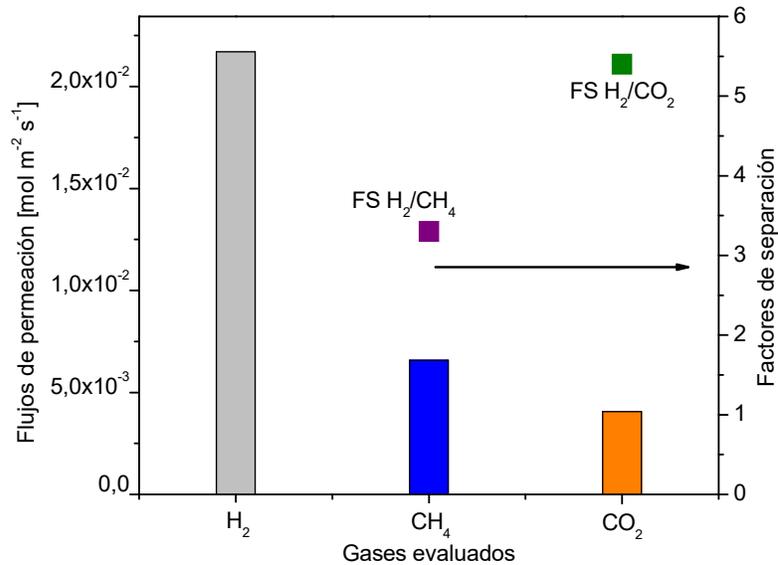
**Figura 5.8.** Factores de separación de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de la membrana T3\_Asil\_3ES\_GC a  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.

Las membranas T2\_Asil\_2ES\_GC y T3\_Asil\_3ES\_GC presentaron el mismo comportamiento de T1\_Asil\_3ES\_GC, al aumentar la temperatura se obtuvo un incremento en el flujo de permeación para todos los gases evaluados. Se observó que el flujo de H<sub>2</sub> fue 2,4 veces mayor a 453 K comparado con el obtenido a 373 K; mientras que los flujos de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> aumentaron 2,0 veces. En ambos casos los mayores FS ideales se obtuvieron a 453 K. Para la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC los mayores FS ideales fueron de 3,5 y 5,4 para H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> respectivamente. En la membrana T3\_Asil\_3ES\_GC los valores de FS ideales obtenidos fueron 3,3 y 5,4 para H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, respectivamente; muy similares a los de T2\_Asil\_2ES\_GC.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestran los flujos de permeación y FS ideales obtenidos a 453 K y un  $\Delta P = 100$  kPa obtenidos en las membranas T4\_Asil\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC. Sólo se presentan los resultados a 453 K puesto que el comportamiento con la temperatura, tanto de los flujos como de los FS ideales fue el mismo que se obtuvo en las membranas anteriores.



**Figura 5.9.** Flujos de permeación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  y factores de separación  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  de la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.



**Figura 5.10.** Flujos de permeación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  y factores de separación  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de la membrana T5\_Asil\_3ES\_GC a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.

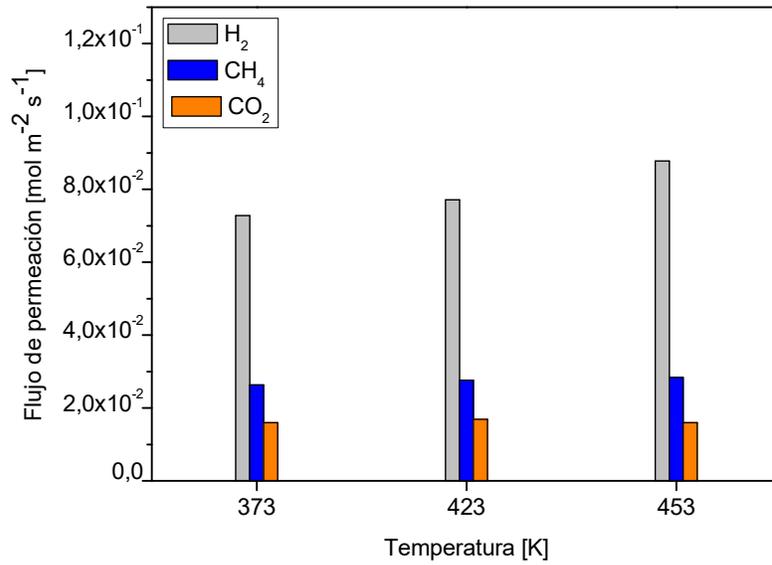
Al compararse las membranas T3\_Asil\_3ES\_GC, T4\_Asil\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC, en las cuales se empleó la modificación con APTES en la primera etapa de síntesis, puede observarse que T4\_Asil\_3ES\_GC presentó un flujo de permeación significativamente bajo comparado con T3\_Asil\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC. Esto posiblemente fue debido a que en esta membrana se aplicó vacío en las 3 etapas de síntesis, promoviendo un mayor crecimiento de la zeolita NaA dentro de la estructura porosa del soporte. Sin embargo, esta membrana presentó los mejores FS ideales para H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> obteniéndose valores de 4,22 y 5,65 respectivamente.

Si se comparan la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC con la T3\_Asil\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC, en las cuales la única diferencia es que T2\_Asil\_2ES\_GC tiene una etapa de síntesis menos, puede verse que las membranas T3\_Asil\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC mostraron una disminución en los flujos de permeación debido a la etapa de síntesis adicional, mas no se produce una mejora en los FS ideales obtenidos para H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, incluso estos valores fueron muy similares para las tres membranas, estando alrededor de ~3,30 y ~5,40 respectivamente.

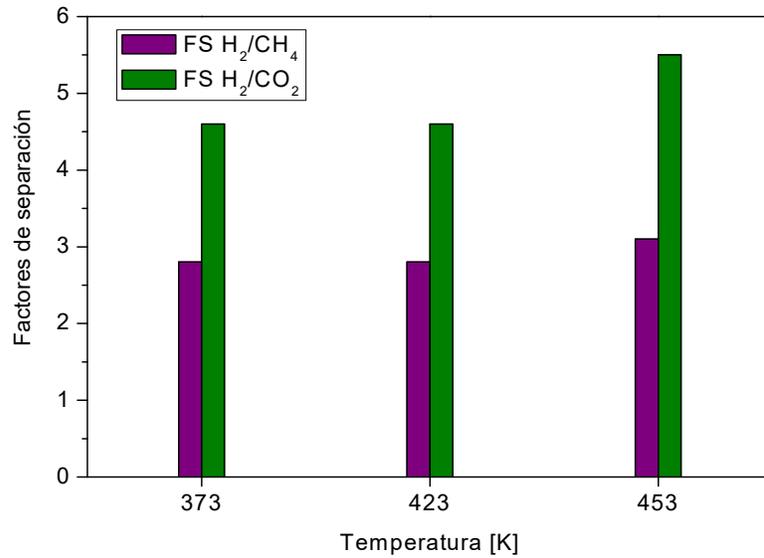
#### **Fuente de silicio SiO<sub>2</sub>\_Arroz**

Los resultados de permeación obtenidos para las membranas tubulares T6\_SiArroz\_2ES\_GC, T7\_SiArroz\_3ES\_GC y T8\_SiArroz\_3ES\_GC (Tabla 5.1) que fueron sintetizadas empleando como fuente de silicio el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz se presentan en las Figuras 5.11-5-14.

En la Figura 5.11 se presentan los flujos de permeación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura obtenidos en la membrana T6\_SiArroz\_2ES\_GC y en la Figura 5.12 se muestran los factores de separación obtenidos. El comportamiento de los flujos de permeación con la temperatura fue el mismo que se obtuvo para las membranas T1\_Asil\_3ES\_GC-T5 (Tabla 5.1) en las cuales se utilizó Aerosil 200<sup>®</sup> como fuente de silicio. Al aumentarse la temperatura de medida se percibió un incremento en el flujo de permeación, aumentando en mayor proporción el flujo de permeación de H<sub>2</sub> comparado con los flujos de permeación de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Los mejores FS H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> fueron 3,1 y 5,5, respectivamente. Ambos factores fueron muy similares a los que se obtuvieron en la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC, la cual tuvo el mismo número de etapas de síntesis.

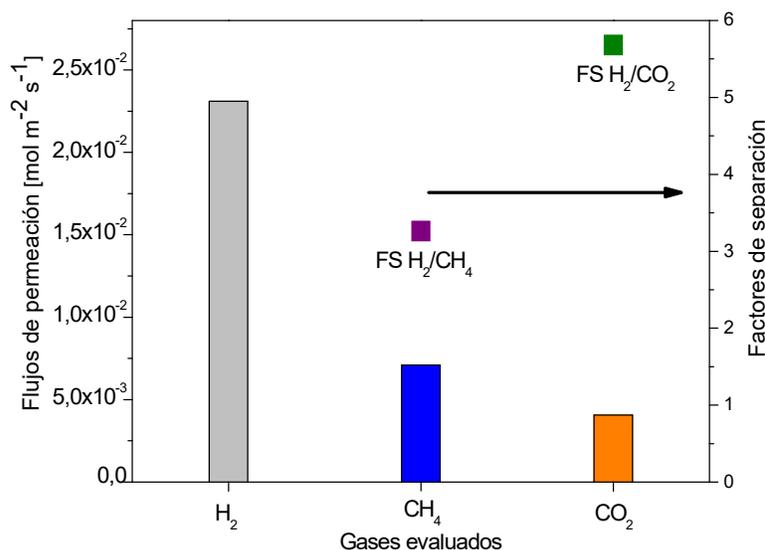


**Figura 5.11.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> de la membrana T6\_SiArroz\_2ES\_GC a ΔP = 100 kPa. Dos etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa de síntesis, gel concentrado - SiO<sub>2</sub>\_Arroz.



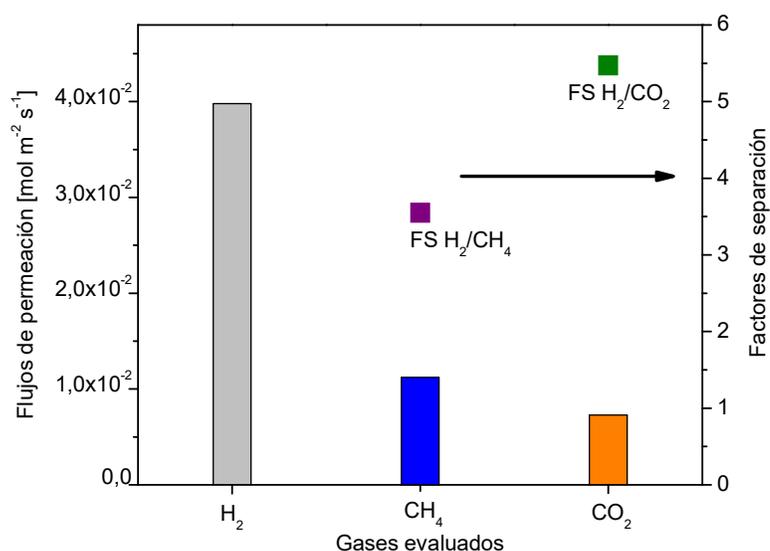
**Figura 5.12.** Factores de separación ideales de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de la membrana T6\_SiArroz\_2ES\_GC a ΔP = 100 kPa. Dos etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa de síntesis, gel concentrado - SiO<sub>2</sub>\_Arroz.

Al igual que en las membranas sintetizadas empleando como fuente de silicio el Aerosil 200®, las membranas T6\_SiArroz\_2ES\_GC, T7\_SiArroz\_3ES\_GC y T8\_SiArroz\_3ES\_GC que fueron sintetizadas con SiO<sub>2</sub>\_Arroz presentaron el mismo comportamiento con la temperatura, como ya se vio para T6\_SiArroz\_2ES\_GC en las Figuras 5.11 y 5.12. En las Figuras 5.13 y 5.14 se presentan los flujos de permeación y los factores de separación obtenidos a 453 K para las membranas T7\_SiArroz\_3ES\_GC y T8\_SiArroz\_3ES\_GC, respectivamente.



**Figura 5.13.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> y factores de separación ideales H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de la membrana T7\_SiArroz\_3ES\_GC a 453 K y ΔP = 100 kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - SiO<sub>2</sub>\_Arroz.

Al compararse las membranas T7\_SiArroz\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC las cuales difieren únicamente en la fuente de silicio empleada. Puede verse que ambas poseen FS ideales y flujos de permeación de H<sub>2</sub> muy similares; 2,31 × 10<sup>-2</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> y 2,18 × 10<sup>-2</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Lo anterior indicaría que al emplearse como fuente de silicio el SiO<sub>2</sub>\_Arroz en lugar del Aerosil 200® no se produce un cambio significativo en las propiedades permoselectivas de las membranas. Sin embargo, según los resultados obtenidos en las membranas planas del capítulo 4 (Figuras 4.9e y 4.14a) se observó la formación de una película un poco más homogénea con el empleo de SiO<sub>2</sub>\_Arroz como fuente de silicio.



**Figura 5.14.** Flujos de permeación de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  y factores de separación  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de la membrana T8\_SiArroz\_3ES\_GC a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado  $\text{SiO}_2$ \_Arroz.

Los factores de separación ideales son independientes del área de permeación y del espesor de la membrana. Por otra parte, todas las membranas evaluadas mostraron FS ideales similares, lo que sugiere que la ruta de síntesis de gel concentrado, empleando un montaje de síntesis sencillo, es reproducible. Las diferencias observadas en los flujos de permeación, incluso para membranas sintetizadas en iguales condiciones, puede deberse a diferentes razones: *i*) la falta de precisión para determinar el área de permeación exacta, *ii*) la falta de control en el espesor de la membrana (condiciones de síntesis), *iii*) la presencia de poros no zeolíticos, *iv*) posibles poros que puedan generarse en la soldadura del soporte poroso al tubo no poroso de acero inoxidable.

En general no hay muchos trabajos de membranas de zeolitas que reporten FS ideales mayores que los correspondientes coeficientes Knudsen para los gases evaluados en las membranas sintetizadas en esta Tesis. Se ha reportado que el mecanismo de difusión Knudsen es el fenómeno dominante en las membranas en las que se obtienen FS ideales menores que el coeficiente Knudsen [12,13].

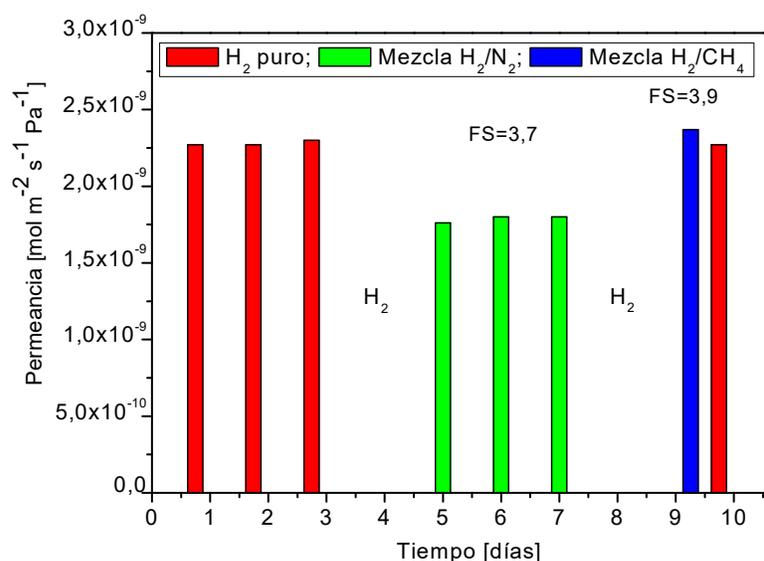
Por otro lado, las membranas que exhiben FS ideales que superan estos valores sugieren que el mecanismo de difusión predominante es el de tamiz molecular (a través de los poros de la zeolita) sobre los mecanismos de difusión Knudsen y el flujo viscoso [9,8,12,14].

#### **5.4.1.1 Permeación de mezclas binarias**

A pesar de que el tamaño de poro de la zeolita NaA la convierte en una zeolita prometedora para la separación de pequeñas moléculas de gases, la separación de este tipo de membranas sigue siendo limitada y su reproducibilidad aún no ha sido mejorada [8]. En la literatura se encuentran trabajos que reportan selectividades moderadas para mezclas binarias que difícilmente superan los respectivos coeficientes de difusión Knudsen [14,15]. Se seleccionaron las membranas T4\_Asil\_3ES\_GC, T5\_Asil\_3ES\_GC y T8\_SiArroz\_3ES\_GC, las cuales tienen diferentes condiciones de síntesis para evaluar y comparar su comportamiento en mediciones de mezclas binarias de gases.

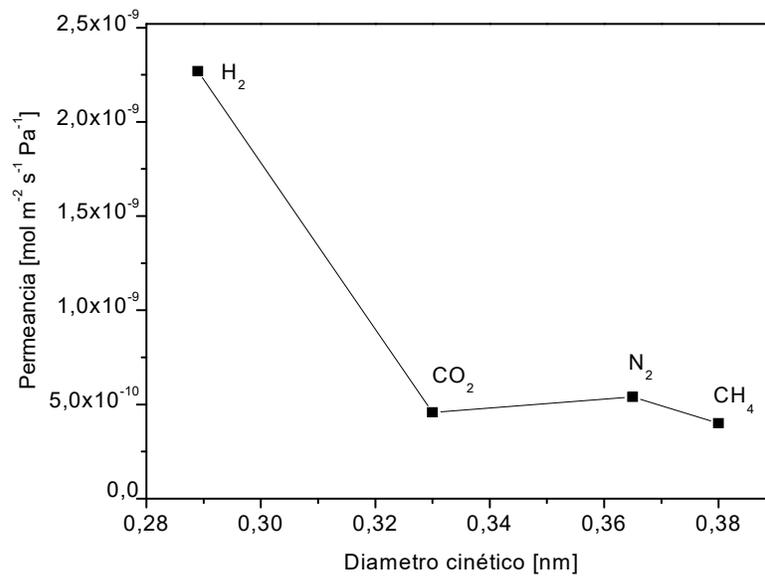
##### **Membrana T4 Asil 3ES GC**

Esta membrana presentó los mayores FS ideales y exhibió una buena estabilidad de los flujos de permeación en el tiempo, por esta razón fue seleccionada para realizar medidas de mezcla binarias  $H_2/N_2$  e  $H_2/CH_4$ . Estos resultados se presentan a través de la permeancia, definida como el cociente entre el flujo de permeación y la diferencia entre las presiones parciales del componente  $i$  a ambos lados de la membrana ( $\Delta P_i$ ). En la Figura 5.15 se muestran los resultados obtenidos medidos a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa.



**Figura 5.15.** Permeancia de H<sub>2</sub> y mediciones de mezcla en la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC en función del tiempo a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200<sup>®</sup>. FS de mezcla: 3,7 y 3,6 para mezclas de 50 % de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> respectivamente.

En la Figura 5.15 puede observarse que la permeancia de H<sub>2</sub> permaneció estable en el tiempo después de 10 días de evaluación e incluso volvió a su valor inicial de las mediciones de mezcla. Cuando no se realizaron medidas de mezcla la membrana permaneció en flujo de H<sub>2</sub> a la misma temperatura. Los FS de mezcla obtenidos fueron de 3,9 para H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, mayor que el correspondiente coeficiente de Knudsen ( $H_2/CH_4 = 2,8$ ) y menor que el FS ideal obtenido a las mismas condiciones ( $H_2/CH_4, ideal = 5,7$ ). El mismo comportamiento se observó para la mezcla H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, obteniéndose un FS de mezcla de 3,7; ligeramente menor que el ideal ( $H_2/N_2, ideal = 4,2$ ). El FS de mezcla de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> fue mayor que el de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, este resultado era esperado considerando la diferencia en el tamaño molecular entre el CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>, los cuales poseen diámetros cinéticos de 0,38 y 0,36 nm respectivamente [9]. En la Figura 5.16 se presentan la tendencia de la permeación de gases puros para la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC en función del diámetro cinético de los gases evaluados.



**Figura 5.16.** Permeancia de gases puros en función del diámetro cinético en la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en todas las etapas, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.

En la Figura 5.15 puede observarse que la permeancia de H<sub>2</sub> en las mediciones de mezcla H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> es casi igual a la que se obtuvo en las medidas de gas puro, este comportamiento es característico del transporte en este tipo de membranas que actúan como tamices moleculares debido a su pequeño tamaño de poro y está en concordancia con lo reportado por Caro y colaboradores [9]. Ellos reportaron FS de mezclas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 6,5 y 8,6, respectivamente; con una permeancia de H<sub>2</sub> de  $1,6 \times 10^{-7}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> para una membrana soportada en discos de alúmina, con 3 etapas de síntesis y modificada con APTES en todas las etapas. Por otro lado, Aoki y colaboradores [3] realizaron mediciones de mezclas He/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> e H<sub>2</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en membranas de zeolita NaA y obtuvieron FS de mezcla de 6,0 cercano al coeficiente Knudsen (5,4). Ellos reportan que los flujos de permeación en mezclas binarias fueron los mismos que los de componente puros, lo que sugiere que las moléculas más pequeñas (He e H<sub>2</sub>) penetran principalmente a través de los poros de la zeolita mientras que el n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permean principalmente a través de los poros no zeolíticos (más grandes).

Para el caso de la mezcla  $H_2/N_2$  el flujo de  $H_2$  se ve disminuido, esto podría deberse a que el  $N_2$ , al poseer un diámetro cinético menor que el tamaño de poro de la zeolita (y menor que el  $CH_4$ ) compite con el flujo de  $H_2$  a través de los poros zeolíticos, lo cual se ve reflejado en el bajo  $FS_{mezcla}$  obtenido.

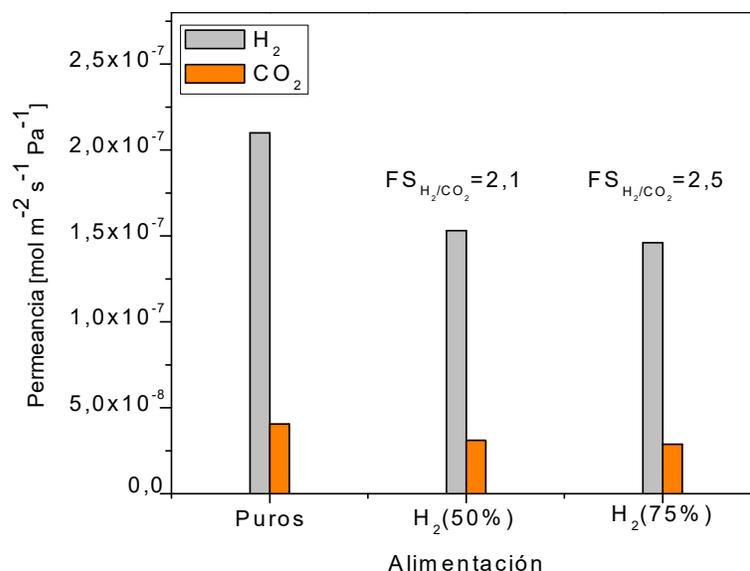
La Figura 5.16 muestra los valores de la permeancia de los gases puros en función del diámetro cinético. La mayor permeancia obtenida fue la del  $H_2$  debido a su pequeño diámetro cinético (0,29 nm) y puede observarse una disminución significativa en la permeancia de las moléculas de mayor tamaño, sugiriendo que los poros zeolíticos predominan sobre los no zeolíticos [9,3]. Por otro lado, puede observarse como el  $N_2$  presenta un leve incremento en la permeancia comparado con el  $CO_2$  que posee un diámetro cinético menor, este resultado está en concordancia con lo obtenido en la medición de mezcla  $H_2/N_2$  (Figura 5.15) en donde el flujo de  $H_2$  exhibió una disminución y el factor de separación de mezcla fue igual al coeficiente Knudsen. Weig y colaboradores [16] reportaron un resultado semejante al observado en la Figura 5.15 para la permeancia de  $N_2$ , ellos encontraron que la permeancia de  $N_2$  fue ligeramente mayor o igual a la de  $CO_2$  en membranas de zeolita NaA sintetizadas a partir de un gel concentrado y lo atribuyen a la fácil condensación y posible adsorción del  $CO_2$ .

#### **Membranas T5 Asil 3ES GC y T8 SiArroz 3ES GC**

Para estas membranas se realizaron medidas de una mezcla binaria  $H_2/CO_2$  para dos composiciones diferentes: 50 % y 75 % de  $H_2$  en  $CO_2$ . En las Figuras 5.17 y 5.18 se muestran los flujos de permeación obtenidos a 453 K y un  $\Delta P = 100$  kPa.

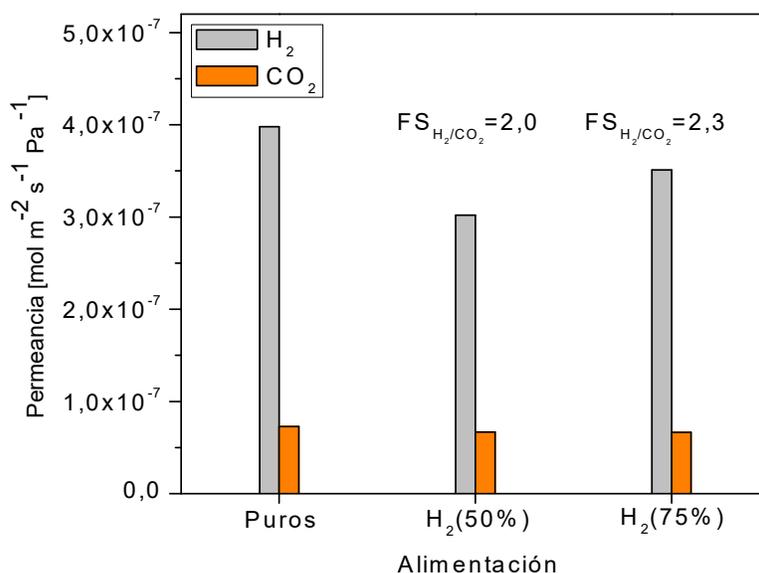
Como era de esperarse los FS de mezcla obtenidos en las membranas T5\_Asil\_3ES\_GC y T8\_SiArroz\_3ES\_GC fueron menores que los respectivos coeficientes de Knudsen ( $H_2/CH_4 = 2,8$  e  $H_2/CO_2 = 4,7$ ) debido a los bajos FS ideales de partida. Contrario a lo observado en la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC en la que el flujo de  $H_2$  no mostró una diferencia significativa en mezcla, la permeancia de  $H_2$  y  $CO_2$  en las mediciones de mezcla de la membrana T5\_Asil\_3ES\_GC disminuyó aproximadamente 1,4 veces en ambos casos, lo cual es congruente con

los bajos FS de mezcla obtenidos conduce a suponer una predominancia de flujo a través de los poros no zeolíticos. Para la membrana T8\_SiArroz\_3ES\_GC el flujo de H<sub>2</sub> bajó ~1,3 veces y el CO<sub>2</sub> disminuyó ~1,1 veces para ambas mezclas; este resultado es similar al obtenido en la membrana T5\_Asil\_3ES\_GC.



**Figura 5.17.** Permeancia de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en mezclas binarias con 50 % y 75 % de H<sub>2</sub> para la membrana T5\_Asil\_3ES\_GC a 453 K y ΔP = 100 kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa, APTES en la primera etapa, gel concentrado - Aerosil 200®.

Es importante resaltar que en ambas membranas, luego de las mediciones de mezclas binarias, los flujos de gases puros no se vieron afectados manteniendo los FS ideales. En la literatura se encuentran muchos trabajos de membranas de zeolitas NaA que reportan altas selectividades al agua en procesos de pervaporación [6,12,13], sin embargo la efectividad de estas membranas en procesos de separación de gases se ve reducida por la presencia de defectos intercrystalinos. Los bajos FS de mezcla obtenidos para las membranas T5\_Asil\_3ES\_GC y T8\_SiArroz\_3ES\_GC pudo deberse a una alta densidad de defectos intercrystalinos presentes en la película de zeolita.



**Figura 5.18.** Permeancia de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en mezclas binarias con 50 % y 75 % de H<sub>2</sub> para la membrana T8\_SiArroz\_3ES\_GC a 453 K y ΔP = 100 kPa. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, vacío en la última etapa de síntesis, APTES en la primera etapa, gel concentrado - SiO<sub>2</sub>\_Arroz.

#### 5.4.2. Membranas sintetizadas a partir de una solución clara

A continuación se presentan los resultados de permeación obtenidos para las membranas tubulares sintetizadas empleando una solución de síntesis clara en autoclave, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4. En la Tabla 5.2 se detallan las condiciones de síntesis de cada membrana preparada. La nomenclatura sigue el esquema antes detallado: Ti\_X\_Y\_Z donde i es el número de la membrana, X la fuente de silicio empleada, Y el número de etapas de síntesis hidrotérmica y Z la ruta de síntesis

Tabla 5.2. Condiciones de síntesis de las membranas tubulares - solución clara.

Membranas Tubulares	Fuente de silicio	Etapas de síntesis	Vacío	APTES <sup>a</sup>
T9_Ludox_3ES_SC	Ludox AS 40 <sup>®</sup>	3	No	Sí
T10 <sup>b</sup> _Ludox_2ES_SC	Ludox AS 40 <sup>®</sup>	2	No	Sí

<sup>a</sup> APTES en todas las etapas de síntesis

<sup>b</sup> Utilizando el doble de concentración de APTES

En la Figura 5.19 se muestran los flujos de permeación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> obtenidos en la membrana T9\_Ludox\_3ES\_SC, en el eje de la derecha se muestran los factores de separación ideales obtenidos.

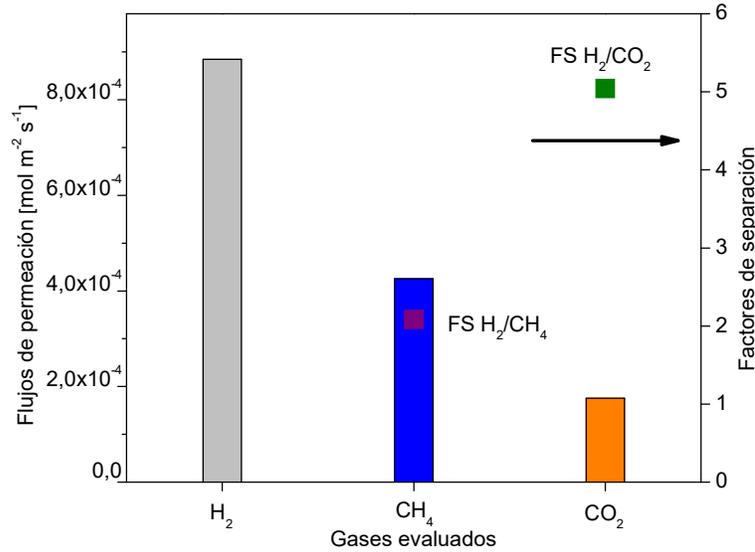
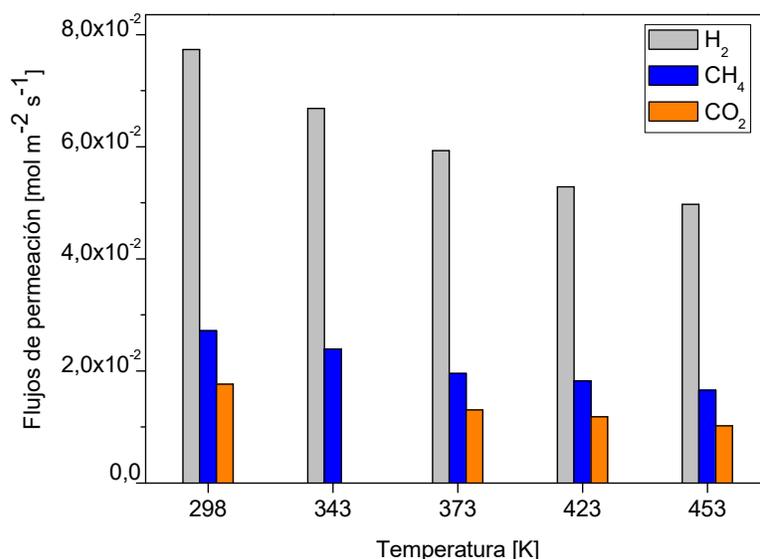


Figura 5.19. Flujos de permeación de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> a 453 K y ΔP = 100 kPa de la membrana T9\_Ludox\_3ES\_SC. Tres etapas de síntesis a 333 K - 24 horas, APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.

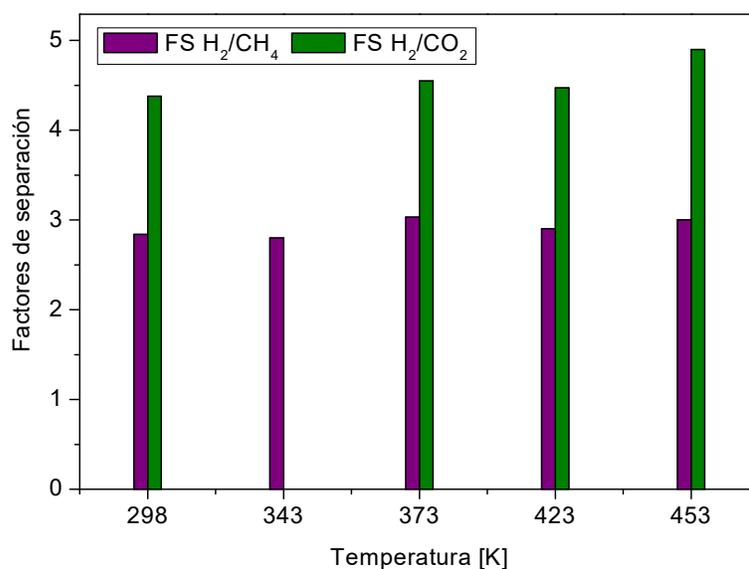
Como puede observarse en la Figura 5.19, el FS  $H_2/CH_4$  fue menor al Knudsen, presentado un valor de 2,1 y el FS  $H_2/CO_2$  solo fue ligeramente mayor que el Knudsen con un valor de 5,0; por esta razón no realizaron las mediciones a menores temperaturas. Los bajos FS ideales obtenidos probablemente se deben a la menor la adherencia y/o a la falta de homogeneidad de la película de zeolita sintetizada a partir de una solución clara como se observó en el Capítulo 4 (Figura 4.24). Además, debe aclararse que estas membranas no se cerraron al paso de  $N_2$  como sí se evidenció en las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado. Lo anterior sugiere que la permeación de los gases evaluados se presentó principalmente a través de los defectos intercristalinos [5].



**Figura 5.20.** Flujos de permeación de  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  en función de la temperatura a  $\Delta P = 100$  kPa de la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Dos etapas de síntesis a 333 K - 24 horas, doble concentración de APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.

En la Figura 5.20 se muestran los flujos de permeación de  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  en función de la temperatura obtenidos en la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Puede observarse que estas membranas presentaron el comportamiento inverso con la temperatura; al aumentar la temperatura se evidenció una disminución en

el flujo de permeación para todos los gases evaluados. El  $H_2$  bajó de  $7,74 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 298 K a  $4,97 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 453 K. Para el caso del  $CH_4$  el flujo pasó de  $2,72 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a  $1,66 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  desde 298 a 453 K, respectivamente. El  $CO_2$  pasó de  $1,77 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a  $1,02 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  desde 298 a 453 K, respectivamente. El flujo de permeación de todos los gases disminuyó en igual proporción, siendo estos 1,6 veces menor a 453 K comparados con el flujo medido a 298 K.



**Figura 5.21.** Factores de separación  $H_2/CH_4$  e  $H_2/CO_2$  en función de la temperatura a  $\Delta P = 100 \text{ kPa}$  de la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Dos etapas de síntesis a 333 K durante 24 horas, doble concentración de APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.

En la Figura 5.21 se muestran los FS ideales  $H_2/CH_4$  e  $H_2/CO_2$  obtenidos en función de la temperatura en la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Puede observarse que estos son muy similares a todas las temperaturas evaluadas; lo cual era de esperarse según lo evidenciado en los flujos de permeación, puesto que todos disminuyeron en la misma proporción al aumentar la temperatura.

## 5.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS TUBULARES

### 5.5.1. *Resumen de las propiedades permoselectivas*

Todas las membranas (sintetizadas a partir de un gel concentrado) evaluadas exhibieron FS ideales mayores que los coeficientes Knudsen para  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$  e  $H_2/CO_2$ , lo cual induce a pensar que el mecanismo de tamiz molecular predomina sobre las contribuciones de difusión Knudsen y flujo viscoso.

Las diferencias encontradas en los flujos de permeación comparando por ejemplo las membranas T3\_Asil\_3ES\_GC y T5\_Asil\_3ES\_GC que fueron sintetizadas bajo idénticas condiciones de síntesis puede deberse entonces a los defectos intercrystalinos, puesto que sobre esto no se puede tener un control total. Caso contrario se presentó en las membranas sintetizadas a partir de una solución clara, en las cuales se obtuvo un FS ideal menor que el coeficiente Knudsen para el caso de  $H_2/CH_4$  y sólo ligeramente mayor para el caso  $H_2/CO_2$ , lo cual indicaría una predominancia de la difusión Knudsen sobre el mecanismo de tamiz molecular, además hay que recordar que estas membranas no se cerraron al paso de  $N_2$ , lo que ya indica la presencia de poros no zeolíticos.

En la Tabla 5.3 se resumen los flujos de permeación y factores de separación ideales obtenidos a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa para todas las membranas presentadas en este Capítulo, además se realiza una comparación con las propiedades permoselectivas de membranas de zeolita NaA reportadas por otros autores. Como puede observarse, los soportes más empleados para este tipo de membranas son los cerámicos y en general los flujos de permeación son del mismo orden de los obtenidos en las membranas de zeolita NaA sintetizadas en esta Tesis. Los mayores factores de separación reportados fueron obtenidos en membranas modificadas con APTES entre capa y capa de zeolita [9] o mediante la adición de metilcelulosa en el gel de síntesis [16]. Sin embargo, si se comparan las membranas reportadas que no tuvieron ninguna modificación [8,12,16] con las sintetizadas en esta Tesis sobre soportes de acero inoxidable, los factores de separación reportados en la literatura no superan los aquí obtenidos para todas las membranas evaluadas.

**Tabla 5.3.** Resumen propiedades permo-selectivas de las membranas evaluadas y su comparación con la literatura.

Soporte	Características	Flujos de permeación [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]				Factores de separación ideales			Temperatura [K]	Referencia
		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>		
Acero inox.	T1_Aer_3ES_GC	3,89E-2	5,77E-3	-	5,14E-3	5,0	--	7,6	453	Esta Tesis
Acero inox.	T2_Aer_2ES_GC	5,28E-2	-	1,52E-2	9,79E-3	--	3,5	5,4	453	Esta Tesis
Acero inox.	T4_Aer_3ES_GC	2,27E-4	5,38E-5	4,01E-5	-	4,2	5,7	--	453	Esta Tesis
Acero inox.	T5_Aer_3ES_GC	2,17E-2	-	6,58E-3	4,06E-3	--	3,3	5,4	453	Esta Tesis
Acero inox.	T6_SiArroz_2ES_GC	8,78E-2	-	2,84E-2	1,59E-2	--	3,1	5,5	453	Esta Tesis
Acero inox.	T8_SiArroz_3ES_GC	3,98E-2	-	1,12E-2	7,28E-2	--	3,6	5,5	453	Esta Tesis
Acero inox.	T9_Ludox_3ES_SC	8,85E-4	-	4,25E-4	1,75E-4	--	2,1	5,0	453	Esta Tesis
Acero inox.	T10_Ludox_2ES_SC	4,97E-2	-	1,66E-2	1,02E-2	--	3,0	4,8	453	Esta Tesis
$\alpha$ -alúmina	T_2ES_SC	5,99E-2	2,35E-2			2,6	--	--	380	[8]
$\alpha$ -alúmina	D_3ES_SC <sup>a</sup>	1,60E-2	1,86E-3	2,46E-3	1,28E-3	8,6	6,5	12,5	373	[9]
$\alpha$ -alúmina	T_4ES_GC	5,84E-3	1,51E-3	1,84E-3	1,12E-3	3,9	3,2	5,2	473	[12]
$\alpha$ -alúmina	D_2ES_GC	1,05	0,29	--	--	3,52	--	--	298	[16]
$\alpha$ -alúmina	D_3ES_GC <sup>b</sup>	4,23E-1	7,20E-2	--	--	5,87	--	--	298	[16]

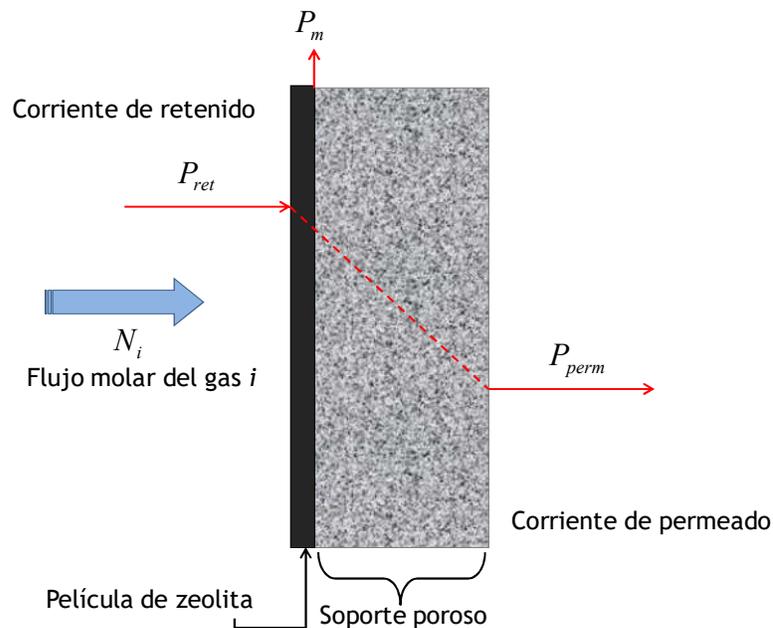
<sup>a</sup> Membrana modificada con APTES entre capa y capa de zeolita

<sup>b</sup> Membrana modificada in-situ con metilcelulosa

La combinación del empleo de un proceso controlado de deshidratación de las membranas, la modificación del soporte con el agente ligante APTES y la realización de 3 etapas de síntesis (en lugar de dos) permitió obtener membranas con buena estabilidad en los flujos de permeación, permaneciendo selectivas durante al menos 20 días de evaluación.

### 5.5.2. Permeancia en función de la diferencia de presión

La permeancia está definida como el transporte de flujo por unidad de fuerza impulsora a través de la membrana, en esta sección se presentan los resultados de permeación empleando como fuerza impulsora la diferencia de presión. En la Figura 5.22 se muestra esquemáticamente las presiones involucradas en el proceso de permeación de gases.



**Figura 5.22.** Esquema de difusión gaseosa en un medio poroso con  $\Delta P$  como fuerza impulsora.

En las membranas compuestas el flujo total es una combinación del flujo a través de la película de zeolita y el flujo a través del soporte poroso. Debido a la resistencia al flujo del soporte, la diferencia de presión efectiva a través de la membrana podría ser menor que la aplicada; por lo que es necesario conocer la presión en la interfase ( $P_m$ ) zeolita/soporte [17]. Para conocer esta presión se empleó la ecuación 5.1, a partir de un modelo de desarrollo en serie propuesto por Lin y colaboradores [17]. Para la determinación de  $P_m$  se utilizaron los datos de permeancia en función de la diferencia de presión de  $N_2$  puro a través del soporte y a través de la membrana. En las Figuras 5.23 y 5.24 se muestra la permeancia de  $N_2$  del soporte y la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC a temperatura ambiente, respectivamente.

$$P_m = \left[ (\Pi_{Kn,s}/\Pi_{v,s})^2 + 2 P_{per} (\Pi_{Kn,s}/\Pi_{v,s}) + P_{per}^2 + 2 F / (\Pi_{Kn,s} \text{ área}) \right]^{1/2} - \Pi_{Kn,s}/\Pi_{v,s} \quad (5-1)$$

$$\Pi_{Kn \text{ ó } v} = \frac{N_{Kn \text{ ó } v}}{\Delta P} \quad (5-2)$$

Donde:

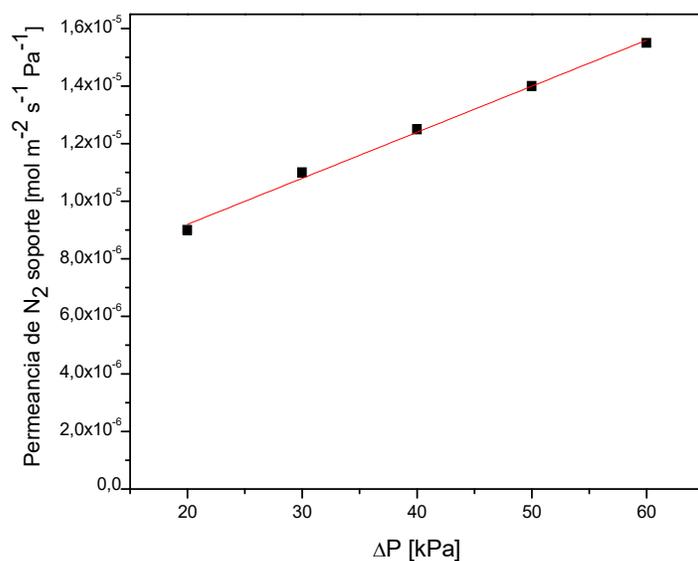
$\Pi_{Kn,s}$ : Contribución de flujo Knudsen del soporte [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]

$\Pi_{v,s}$ : Contribución de flujo viscoso del soporte [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ]

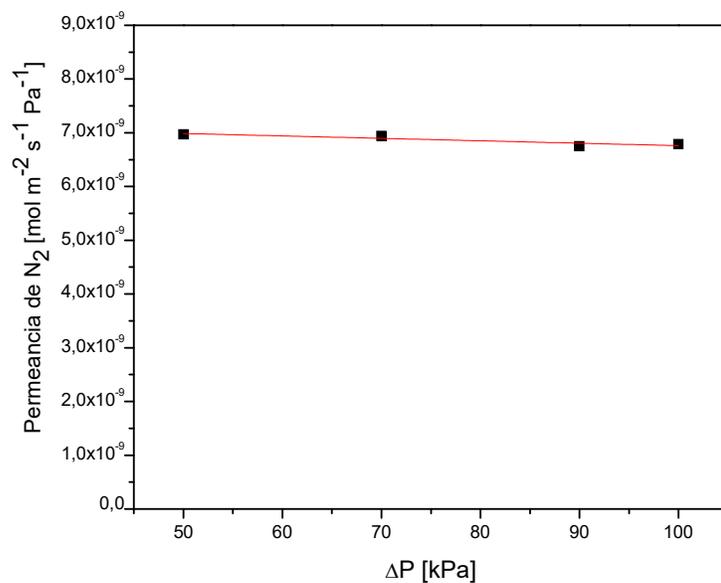
$P_{per}$ : Presión del lado del permeado en la membrana [Pa]

$F$ : Flujo volumétrico alimentado en la membrana [ $\text{mL min}^{-1}$ ]

$\text{área}$ : Área de permeación [ $\text{m}^2$ ]



**Figura 5.23.** Permeancia de  $N_2$  en el soporte poroso de acero inoxidable a temperatura ambiente en función del  $\Delta P$ .



**Figura 5.24.** Permeancia de  $N_2$  en la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, sin AP TES, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil.

Como puede observarse en la Figura 5.24 la permeancia de N<sub>2</sub> en la membrana, medida a las mismas condiciones disminuye significativamente y además que su comportamiento es independiente de la diferencia de presión.

Debido al tamaño de poro (macroporos ~0,2 μm) del soporte, la permeancia de este consta de dos contribuciones: flujo Knudsen y flujo viscoso [8], los cuales están representados por las siguientes ecuaciones:

$$\Pi_{Kn} = 97 r_i \frac{\varepsilon}{\tau} \sqrt{\frac{1}{TM}} \quad (5-3)$$

$$\Pi_v = \frac{\varepsilon r_i^2}{\tau} \frac{1}{8 \nu R T} \quad (5-4)$$

$$\Pi_{Total} = \Pi_{Kn} + \Pi_v * P_{promedio} \quad (5-5)$$

$$P_{promedio} = \frac{P_{ret} + P_m}{2} \quad (5-6)$$

Donde:

$r_i$ : Tamaño de poro promedio [m]

$\varepsilon$ : Factor de porosidad [adimensional]

$\tau$ : Factor de tortuosidad [adimensional]

$M$ : Peso molecular del gas  $i$  [g mol<sup>-1</sup> ]

$T$ : Temperatura [K]

$R$ : Constante universal de los gases [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]

$\nu$ : Viscosidad [Pa s]

$P_{promedio}$ : Diferencia de presión a través de la membrana [Pa]

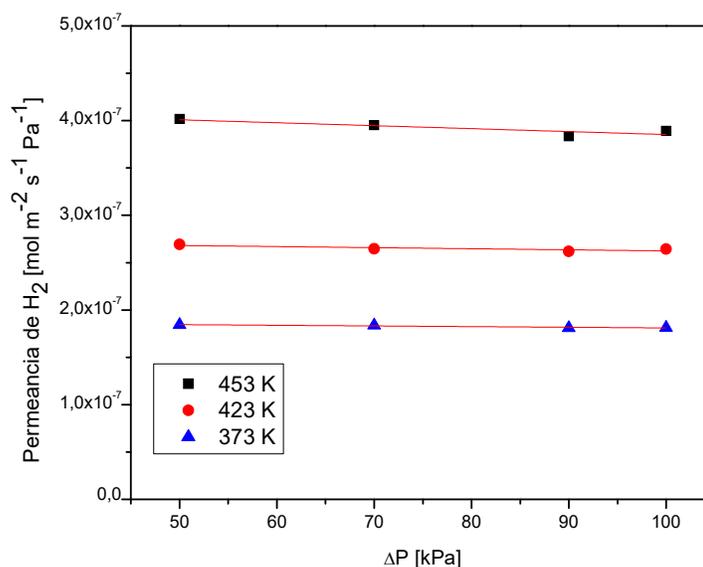
$P_{ret}$ : Presión de la corriente de retenido [Pa]

La ecuación 5-5 resulta de considerar la permeancia a través de la membrana como la combinación de dos fracciones de permeancia: la contribución Knudsen y la contribución viscosa la cual depende de la presión. El valor de cada contribución ( $\Pi_{Kn,s}$  y  $\Pi_{v,s}$ ) puede determinarse mediante el ajuste lineal de los datos de permeación de la Figura 5.22 para el soporte y la presión de la interfase fue calculada mediante la ecuación 5-1, en la Tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos para una presión de alimentación ( $P_{ali}$ ) de 100 kPa y el permeado a presión atmosférica ( $P_{per}$ ).

**Tabla 5.4.** Estimación de las distintas contribuciones del flujo de N<sub>2</sub> en el soporte.

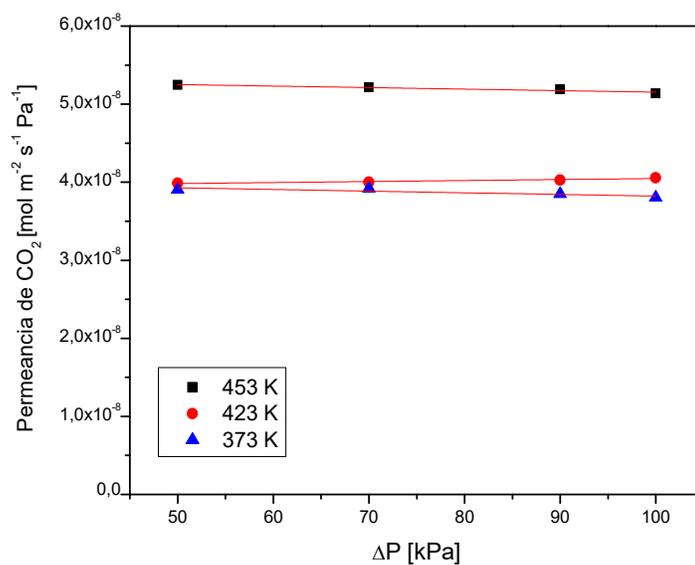
$\Pi_{Kn,s}$	$\Pi_{v,s}$	$F$	Área	$P_m$	$P_{promedio}$
[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	[mL min <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> ]	[kPa]	[kPa]
6,00 x 10 <sup>-6</sup>	1,60 x 10 <sup>-7</sup>	5,01 x 10 <sup>-2</sup>	8,95 x 10 <sup>-4</sup>	101,35	101,10

A partir de los resultados obtenidos para la  $P_{promedio}$  a través de la membrana, calculada con la ecuación 5-5 puede determinarse que la resistencia al flujo del soporte puede despreciarse puesto que la  $P_{promedio}$  es igual a la diferencia de presión ( $\Delta P$ ) aplicada experimentalmente. A continuación, en las Figuras 5.25 y 5.26 se presentan la permeación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> obtenida para la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC, los resultados de las membranas T3\_Asil\_3ES\_GC y T7\_SiArroz\_3ES\_GC no se muestran puesto que son análogos a los de T1\_Asil\_3ES\_GC.



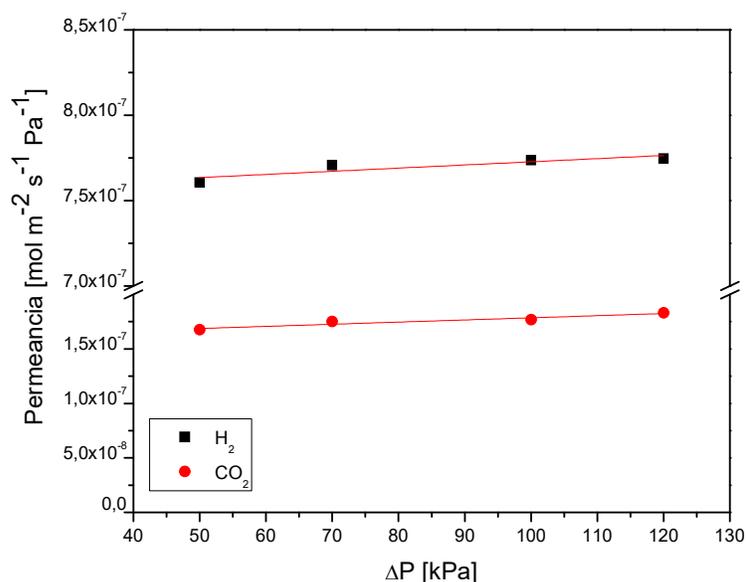
**Figura 5.25.** Permeancia de H<sub>2</sub> en función del ΔP de la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, sin APTES, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil.

Como puede observarse en las Figuras 5.25 y 5.26 la permeación de gas puro tanto de H<sub>2</sub> como de CO<sub>2</sub> a través de la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC es independiente de la diferencia de presión aplicada, indicando que la contribución del flujo viscoso es despreciable ( $I_v \cong 0$ ) comparada con el flujo Knudsen para el caso de las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado.



**Figura 5.26.** Permeancia de CO<sub>2</sub> en función del ΔP de la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, sin APTES, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil.

En la Figura 5.27 puede observarse como en la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC (solución clara) la permeación aumentó ligeramente con el ΔP, lo cual indica que el flujo viscoso tiene una mayor contribución y por tanto no puede ser despreciado como en el caso de las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado. Este resultado también indica que esta membrana podría tener una mayor cantidad de defectos intercristalinos debido a que el flujo viscoso se produce a través de los poros no zeolíticos.



**Figura 5.27.** Permeancia de  $H_2$  y  $CO_2$  en función del  $\Delta P$  a temperatura ambiente de la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Dos etapas de síntesis a 333 K - 24 horas, doble concentración de APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.

Los resultados anteriores están en concordancia con lo observado en el comportamiento de los factores de separación ideales obtenidos para estas membranas. Las membranas T1\_Asil\_3ES\_GC, T3\_Asil\_3ES\_GC y T7\_SiArroz\_3ES\_GC presentaron FS mayores que los respectivos coeficientes Knudsen para  $H_2/CO_2$  y por tanto era de esperarse que la contribución del flujo viscoso fuese despreciable. Como se mencionó en el Capítulo 4, las membranas sintetizadas a partir de una solución clara mostraron una menor adherencia de la película de zeolita al soporte, por lo que probablemente estas posean una mayor densidad de defectos intercristalinos. Esto pudo comprobarse con la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC la cual presentó un FS  $H_2/CO_2$  aproximadamente igual al Knudsen y por tanto esto sugiere una mayor contribución del flujo viscoso.

**5.5.3. Contribución de flujo zeolítico (intracristalino) y no zeolítico (intercristalino)**

A partir de los resultados del ajuste de la permeancia en función de la diferencia de presión a través de la membrana, se determinó que en las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado puede despreciarse el término de flujo viscoso y las sintetizadas a partir de una solución clara presentan una contribución significativa del flujo viscoso [10]. Mediante el ajuste de los datos experimentales y recordando las ecuaciones presentadas en el Capítulo 1 para las tres contribuciones de flujo presentes en las membranas de zeolita (zeolítica, Knudsen y viscosa), en este apartado se estimará la contribución de cada mecanismo al flujo total. El sistema de ecuaciones es el siguiente:

**Flujo zeolítico:**

$$N_{i,z} = \frac{-\rho q_s D_{i,0}}{\Delta X} \exp\left[\left(\frac{E_i^D}{R}\right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \ln\left(\frac{1 + b_i P_{permeado}}{1 + b_i P_{alimentación}}\right) \quad (5-7)$$

Con:

$$b_i = b_{i,0} \exp\left[\left(\frac{\Delta H_i}{R}\right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

**Flujo Knudsen:**

$$N_{i,k} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\Delta X} 97 r_i \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{\Delta P_i}{R T} \quad (5-8)$$

**Flujo viscoso:**

$$N_{i,v} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\Delta X} \frac{r_i^2 P_m}{8 \nu} \frac{\Delta P}{R T} \quad (5-9)$$

**Flujo total a través de la membrana:**

$$N_{i,t} = \varepsilon N_{i,\text{poros zeolíticos}} + (1 - \varepsilon) N_{i,\text{poros no zeolíticos}} \quad (5-10)$$

$$\text{con: } \varepsilon = \frac{A_z}{A_t} \text{ (porosidad de la membrana)}$$

Donde:

$A_z$ : Área superficial de la membrana [m<sup>2</sup>]

$A_t$ : Área total de la membrana [m<sup>2</sup>]

La expresión que describe el flujo total a través de la membrana es:

$$N_{i,t} = -\varepsilon \frac{\rho q_s D_{i,0}}{\Delta X} \exp\left[\left(\frac{E_i^D}{R}\right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \ln\left(\frac{1 + b_i P_{\text{permeado}}}{1 + b_i P_{\text{alimentación}}}\right) + \frac{(1 - \varepsilon)}{\tau} \frac{1}{\Delta X} \frac{2 r_i}{3} \sqrt{\frac{8000 R \Delta P_i}{M T}} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\tau} \frac{1}{\Delta X} \frac{r_i^2}{8 R} \frac{P_m \Delta P}{v T} \quad (5-11)$$

Por otra parte, debido a que es complejo obtener experimentalmente o estimar los valores de los parámetros  $\varepsilon$ ,  $\tau$  y  $r_i$ ; así como el espesor exacto de la membrana ( $\Delta X$ ), se definieron tres constantes en las que se introdujeron estos parámetros y su valor se determinó a partir del ajuste. La ecuación para cada constante es:

$$A = \varepsilon \frac{\rho q_s D_{i,0}}{\Delta X} \ln\left(\frac{1 + b_i P_{\text{permeado}}}{1 + b_i P_{\text{alimentación}}}\right) \quad (5-12)$$

$$B = \frac{(1 - \varepsilon)}{\tau} \frac{1}{\Delta X} \frac{2 r_i}{3} \sqrt{\frac{8000}{\pi R}} \quad (5-13)$$

$$C = \frac{(1 - \varepsilon)}{\tau} \frac{1}{\Delta X} \frac{r_i^2}{8R} \quad (5-14)$$

Dentro de la constante A se incluyó el término  $\ln\left(\frac{1 + b_i P_{permeado}}{1 + b_i P_{alimentación}}\right)$  debido a que la variación de este con  $b_i$  es mínima, puesto que el producto  $b_i * P$  es mucho mayor a 1. Estos resultados fueron estimados a partir de mediciones experimentales de isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas empleando el modelo de Langmuir. En la Tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 5.5.** Cálculo de  $b_i$  a diferentes temperaturas.

Temperatura [K]	$b_i$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\ln\left(\frac{1 + b_i P_{permeado}}{1 + b_i P_{alimentación}}\right)$
373	$4,18 \times 10^{-3}$	-0.687
423	$3,19 \times 10^{-3}$	-0.686
453	$2,80 \times 10^{-3}$	-0.686

$b_{i,0 (298)} = 7,44 \times 10^{-3}$   
 $\Delta H_{CO_2} = -7,04 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $P_{permeado} = 101,3 \text{ kPa}$   
 $P_{alimentación} = 201,3 \text{ kPa}$

Finalmente, reemplazando las ecuaciones 5-12 a 5-14 en la 5-11 se obtiene la expresión adecuada para la realización del ajuste y la estimación de cada contribución al flujo total.

$$N_{i,t} = -A \exp\left[\left(\frac{E_i^D}{R}\right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] + B \sqrt{\frac{1}{MT}} \Delta P_i + C \frac{P_m}{v} \frac{\Delta P}{T} \quad (5-15)$$

El ajuste de los datos experimentales se realizó en el programa MATLAB, utilizando la herramienta *curve fitting*, en la opción ecuación personalizada se ingresó la ecuación 5-15 y el algoritmo de iteración fue *Trust Region* (opción por defecto del programa), como medida estadística de la validez del ajuste se empleó el coeficiente de determinación  $R^2$ . Las energías de activación  $E_{H_2}^D$  y  $E_{CO_2}^D$ , fueron tomadas de la literatura [5,10]. Se adoptaron valores entre 10 - 20 kJ para el  $H_2$  y 20-30 kJ para el  $CO_2$  y se observó que las contribuciones de cada mecanismo al flujo total varía levemente en estos rangos. Los mejores ajustes obtenidos se realizaron tomando una  $E_{H_2}^D = 20 \text{ kJ}$  y  $E_{CO_2}^D = 30 \text{ kJ}$ ; a continuación se presentan los resultados obtenidos.

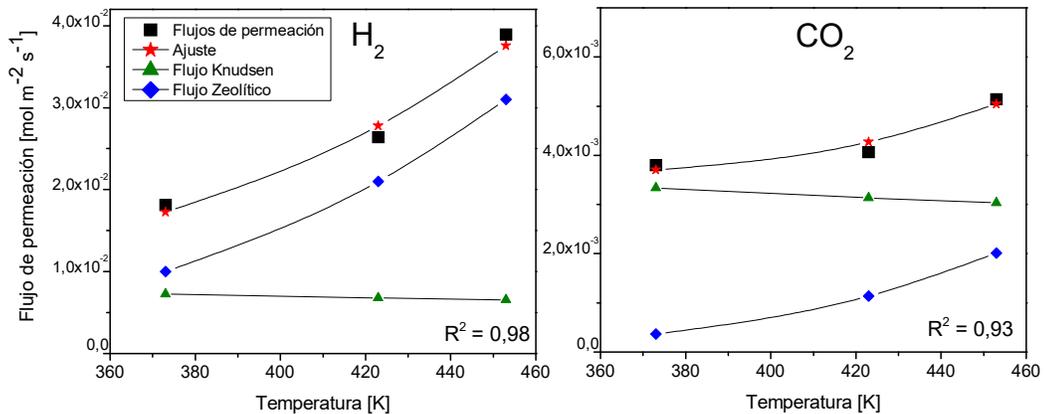
En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de A, B y C obtenidos para las membranas T1\_Asil\_3ES\_GC, T3\_Asil\_3ES\_GC, T7\_SiArroz\_3ES\_GC y T10\_Ludox\_2ES\_SC. Como puede observarse los valores para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado varían ligeramente, esto es debido a los diferentes espesores que desarrolla cada membrana y además por la diferencia en la densidad de defectos intercristalinos que estas puedan presentar.

**Tabla 5.6.** Constantes A, B y C para las membranas T1\_Asil\_3ES\_GC, T3\_Asil\_3ES\_GC, T7\_SiArroz\_3ES\_GC y T10\_Ludox\_2ES\_SC para el ajuste de  $H_2$ .

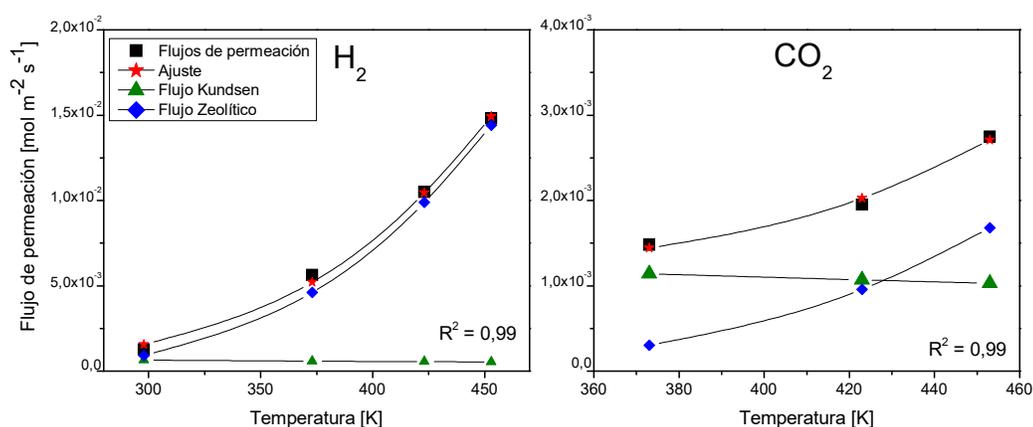
Membrana	PARÁMETROS					
	A [mol m <sup>-2</sup> s]		B [(mol K J <sup>-1</sup> ) <sup>0,5</sup> ]		C [mol K m J <sup>-1</sup> ]	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
T1_Aer_3ES_GC	1,98E-3	3,19E-5	6,04E-7	4,22E-6	--	--
T3_Aer_3ES_GC	9,11E-4	2,67E-5	1,58E-7	1,44E-6	--	--
T7_SiO <sub>2</sub> Rice_3ES_GC	1,26E-3	1,81E-5	8,11E-7	4,03E-6	--	--
T10_Ludox_2ES_SC	7,27E-5	6,62E-7	1,01E-5	7,41E-6	5,75E-15	3,41E-15

Comparando los parámetros para H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> puede verse que el parámetro A para el H<sub>2</sub> es más alto, esto es asociado con la mayor difusividad ( $D_i$ ) del H<sub>2</sub> comparada con la del CO<sub>2</sub> en la membrana. El valor del parámetro B es mayor para el CO<sub>2</sub> puesto que al ser una molécula más grande esta permea mayoritariamente a través de los defectos intercristalinos de la membrana (poros no zeolíticos). Analizando el parámetro C, para la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC la cual fue sintetizada a partir de una solución clara la diferencia es poca y es debido a que la contribución de flujo viscoso está relacionada con las características de la membrana y no con el tipo de gas. Como se mencionó antes el parámetro C para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado puede ser despreciado.

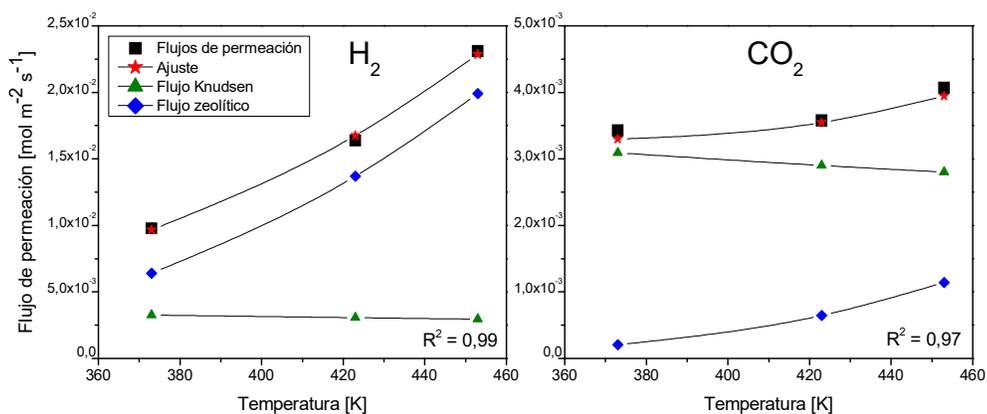
En las Figura 5.28 - 5.30 se muestran la contribución de cada flujo en las membranas T1\_Asil\_3ES\_GC, T3\_Asil\_3ES\_GC y T7\_SiArroz\_3ES\_GC para las mediciones de gas puro de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> respectivamente.



**Figura 5.28.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura a  $\Delta P = 100$  kPa de la membrana T1\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, sin APTES, vacío en todas las etapas, gel concentrado - Aerosil.



**Figura 5.29.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura a  $\Delta P = 100$  kPa de la membrana T3\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, APTES en la primera etapa, vacío en la última etapa, gel concentrado - Aerosil.



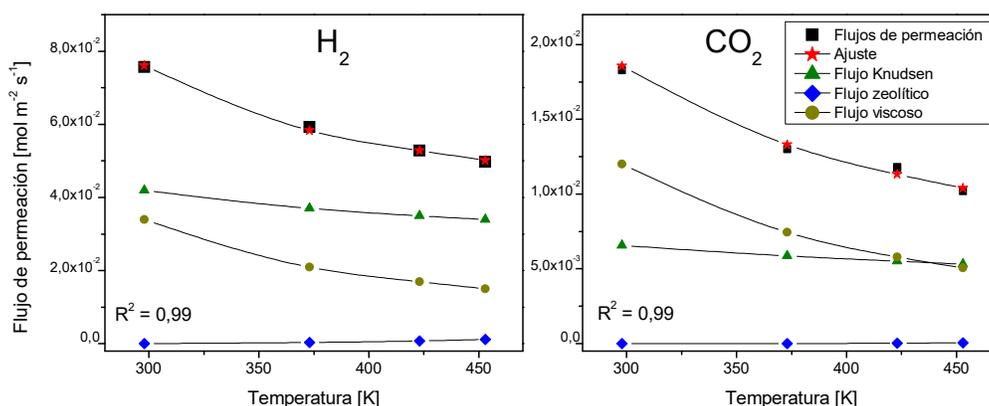
**Figura 5.30.** Flujos de permeación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura a  $\Delta P = 100$  kPa de la membrana T7\_SiArroz\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis a 363 K - 8 horas, APTES en la primera etapa, vacío en la última etapa, gel concentrado - SiO<sub>2</sub>\_Arroz.

Cómo puede observarse en las Figuras 5.28 - 5.30 el ajuste de los valores de flujo experimentales con el modelo fue bueno para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado. En los resultados obtenidos puede verse que en el caso del H<sub>2</sub>, el flujo zeolítico presentó una mayor contribución frente al Knudsen;

caso contrario se observa con el  $\text{CO}_2$  en el cual predomina el flujo Knudsen, esto puede ser debido a la baja difusividad del  $\text{CO}_2$  comparada con el  $\text{H}_2$ .

Por otra parte, lo anterior está en concordancia con los factores de separación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ideales obtenidos para las tres membranas, puesto que estos superaron el coeficiente de separación Knudsen. También puede verse que el flujo de permeación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  tiene un incremento con la temperatura, siendo más significativo para el  $\text{H}_2$  que para el  $\text{CO}_2$ ; este incremento se debe al efecto de la temperatura sobre el flujo zeolítico. Si analizamos la ecuación que describe el flujo zeolítico puede verse que la velocidad de difusión de las moléculas a través de la membrana aumenta al aumentar la temperatura, según la teoría de Maxwell Stefan.

En la Figura 5.31 se presentan los resultados del ajuste para la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. En estas puede observarse como los flujos Knudsen y viscoso tienen una mayor contribución frente al zeolítico, esto era de esperarse debido a que el comportamiento del flujo de permeación con la temperatura es descendente (Figura 5.20), lo que indicaba la predominancia de flujo a través de los poros no zeolíticos. También puede verse una clara diferencia, para el  $\text{H}_2$  el flujo Knudsen es el predominante mientras que para el  $\text{CO}_2$  el flujo viscoso es el de mayor contribución, esto se debe a que el  $\text{CO}_2$  permea preferiblemente a través de los poros no zeolíticos.



**Figura 5.31.** Flujos de permeación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura a  $\Delta P = 100$  kPa de la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Dos etapas de síntesis a 333 K - 24 horas, doble concentración de APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.

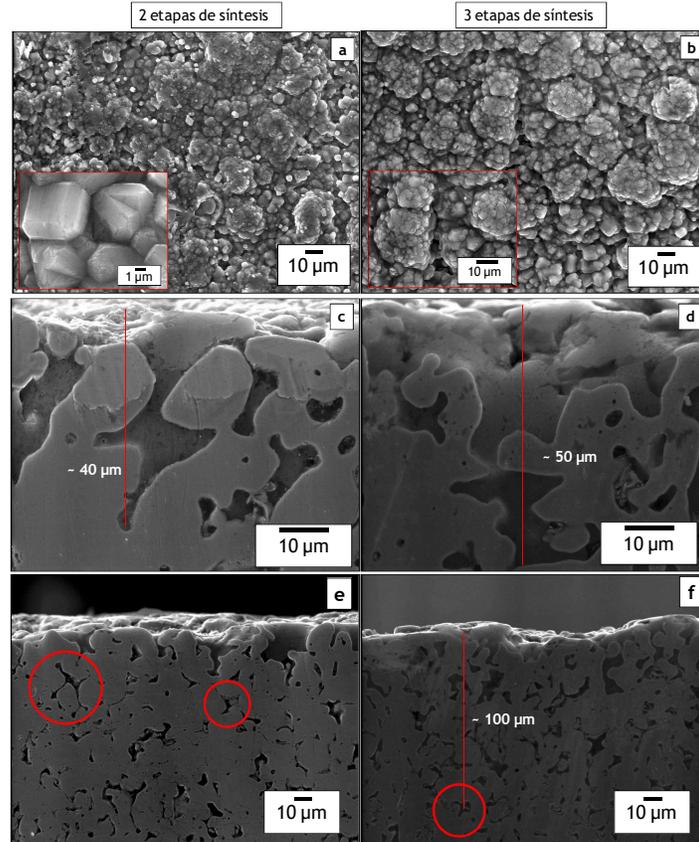
#### **5.5.4. Morfología de las membranas tubulares**

##### **Membranas sintetizadas a partir de gel concentrado**

En la Figura 5.32 se presentan las imágenes de la superficie y del perfil obtenidas para las membranas T2\_Asil\_3ES\_GC y T4\_Asil\_3ES\_GC. En esta puede verse que en los soportes tubulares también se lograron películas de zeolita NaA con un buen intercrecimiento y con la presencia de aglomeraciones de cristales, morfología similar a la obtenida en los soportes planos utilizados en el Capítulo 4 para la optimización de las condiciones de síntesis de las membranas. Puede verse que la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC (Figura 5.32b) presentó una mayor cantidad de aglomerados comparada con T2\_Asil\_2ES\_GC (Figura 5.32a), esto probablemente debido al efecto de aplicar vacío en todas las etapas de síntesis; puesto que, como ya se vio en las membranas planas la película de zeolita reproduce la morfología inherente a la estructura porosa del soporte cuando se realiza vacío en todas las etapas. Mientras que para la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC, al realizarse vacío sólo en la última etapa de síntesis la película obtenida fue un poco más homogénea. En las imágenes insertadas en las Figuras 5.32a y 5.32b pueden verse los cristales cúbicos característicos de la zeolita NaA y que estos poseen aristas truncadas, resultado compatible con lo observado en el Capítulo 3 para los polvos sintetizados a partir de gel concentrado y empleando el Aerosil 200® como fuente de silicio.

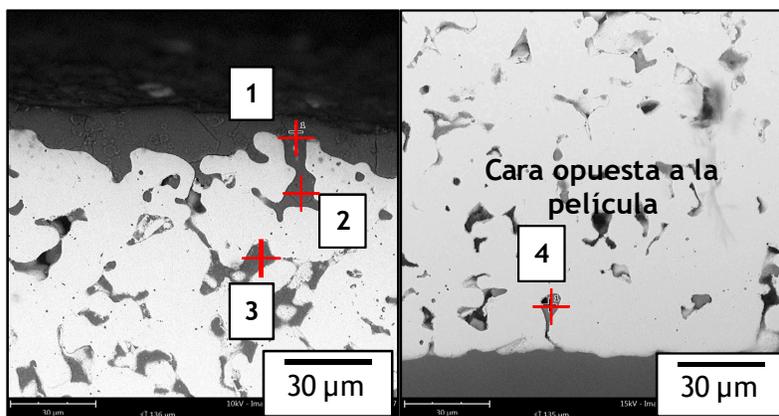
En las imágenes de perfil se observó que la película de zeolita penetra en la estructura porosa del soporte de acero inoxidable lo que brinda un mayor anclaje de la película (Figura 5.32 c, d). A partir de estas imágenes, se pudo estimar un espesor aproximado de la película de zeolita, teniendo en cuenta el material que penetra en los poros del soporte, para la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC -40  $\mu\text{m}$  (Figura 5.32b) y para T4\_Asil\_3ES\_GC -50  $\mu\text{m}$  (Figura 5.32d). Estos espesores son un poco mayores a los generalmente encontrados para las membranas de zeolita NaA empleando alúmina como soporte, los cuales están entre 10  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$  [4].

En las Figuras 5.32e y 5.32f se presenta el perfil de las membranas a una menor magnificación con el objetivo de determinar cuánto más pudo haber penetrado el material zeolítico en los poros del soporte. En la Figura 5.32e puede observarse que en la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC hay algunos poros (marcados con círculos rojos) con material zeolítico a mayor profundidad de lo observado en la Figura 5.32c pero estos no están completamente llenos. Para el caso de la membrana T4\_Asil\_3ES\_GC (Figura 5.32f) puede verse que todos los poros están saturados de material zeolítico (marcados con círculos rojos), considerando este material, el espesor total de la membrana podría ser de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Este mayor espesor pudo deberse a la aplicación vacío en todas las etapas de síntesis y está relacionado con los bajos flujos obtenidos para esta membrana.

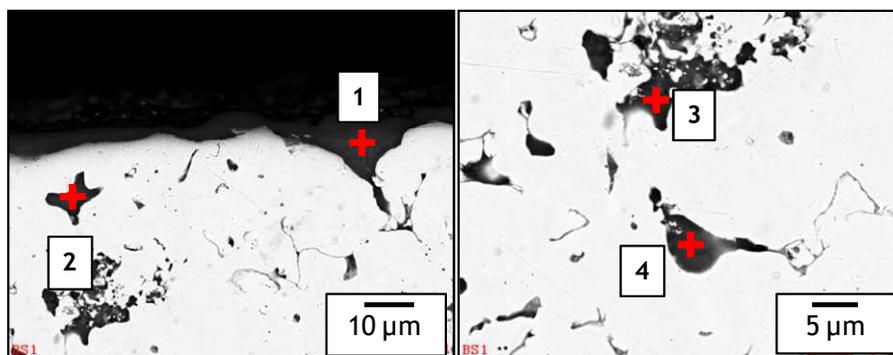


**Figura 5.32.** Imágenes SEM de las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado con Aerosil 200®. a, c, e. T2\_Asil\_2ES\_GC a 2000X, dos etapas de síntesis vacío en la última etapa, modificación con APTES en la primera etapa. b, d, f. T4\_Asil\_3ES\_GC a 2000X, 3 etapas de síntesis, vacío en todas las etapas, modificación con APTES en la primera etapa.

Mediante análisis puntuales de EDS se determinó la relación Si/Al de las membranas T2\_Asil\_2ES\_GC y T3\_Asil\_3ES\_GC. En las Figuras 5.33 y 5.34 se muestran las zonas de análisis para cada membrana y en la Tabla 5.7. se muestran los resultados obtenidos para cada membrana en cada punto de análisis.



**Figura 5.33.** Zonas de análisis de EDS del perfil de la membrana T2\_Asil\_2ES\_GC. Dos etapas de síntesis vacío en la última etapa, modificación con APTES en la primera etapa, gel concentrado, Aerosil 200®.



**Figura 5.34.** Zonas de análisis de EDS del perfil de la membrana T3\_Asil\_3ES\_GC. Tres etapas de síntesis vacío en la última etapa, modificación con APTES en la primera etapa, gel concentrado, Aerosil 200®.

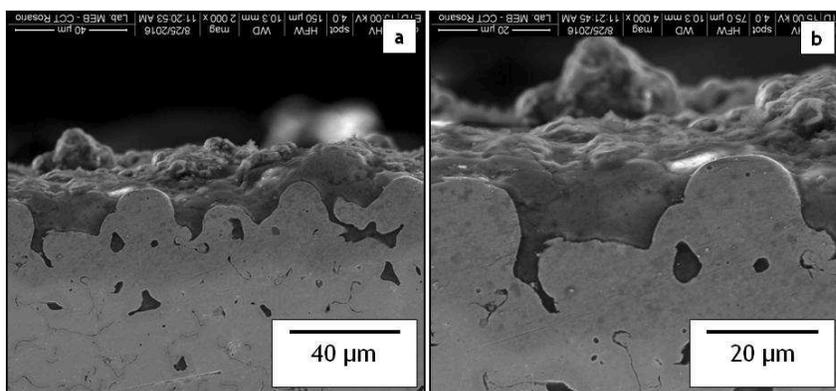
**Tabla 5.7.** Relaciones Si/Al para las membranas T2\_Asil\_2ES\_GC y T3\_Asil\_3ES\_GC (EDS).

Zonas	Relación Si/Al	
	Membrana	Membrana
	T2_Asil_2ES_GC	T3_Asil_3ES_GC
1	0,85	0,94
2	1,00	0,88
3	0,91	0,98
4	0,80	0,85

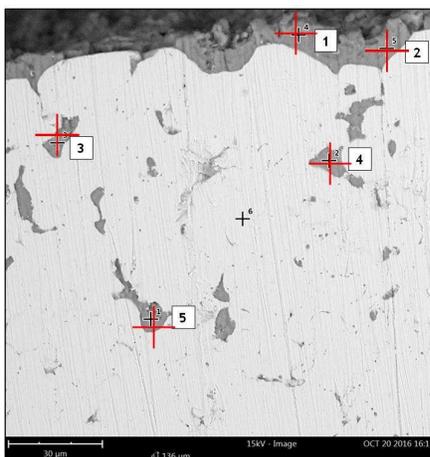
Todas las relaciones Si/Al obtenidas están en el rango de obtenidas en los polvos de zeolita mediante la misma técnica de análisis en el Capítulo 3 (Tabla 3.5). A partir del análisis puntual de EDS en todo el espesor del soporte se observó que el material zeolítico penetra significativamente en el soporte (Figura 5.33).

#### **Membranas sintetizadas a partir de una solución clara**

A continuación se presentan los resultados de la caracterización realizada a las membranas sintetizadas a partir de una solución clara. En la Figura 5.35 se muestran las imágenes de perfil obtenidas para la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC (Tabla 5.2) y en la Figura 5.36 se presentan las zonas de análisis de EDS para la misma membrana.



**Figura 5.35.** Imágenes SEM de la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Dos etapas de síntesis a 333 K - 24 horas, doble concentración de APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.



**Figura 5.36.** Zonas de análisis de EDS del perfil de la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC. Dos etapas de síntesis a 333 K - 24 horas, doble concentración de APTES en todas las etapas, solución clara - autoclave.

Como puede en la Figura 5.35 para el caso de solución de síntesis clara también se obtuvieron películas de zeolíticas compactas, con buen intercrecimiento, buena adherencia al soporte y una penetración significativa de la película de zeolita NaA en la estructura porosa del soporte. En este caso la

penetración sólo se pudo haber presentado por el fenómeno de capilaridad puesto que estas membranas fueron sintetizadas empleando un autoclave.

En la membrana T10\_Ludox\_2ES\_SC puede distinguirse que la película tiene un espesor aproximado de  $\sim 90 \mu\text{m}$  considerando el material contenido dentro de los poros. En todos los puntos analizados en la Figura 5.36 se obtuvo una relación Si/Al cercana a la teórica para la zeolita NaA ( $\text{Si}/\text{Al} = 1$ ). Los valores determinados fueron de 0,87; 0,86; 0,91; 0,88; 0,89 para los puntos marcados del 1 al 5 respectivamente. A su vez estos valores son muy similares a los obtenidos para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado y compatible con lo determinado en el Capítulo 3 (Tabla 3.5) para los polvos de zeolita NaA.

## 5.6. CONCLUSIONES

Mediante el método de crecimiento secundario se sintetizaron membranas de zeolita NaA soportadas en tubos porosos de acero inoxidable, los cuales son prometedores en este tipo de aplicaciones debido a su alta facilidad de escalado y excelente resistencia mecánica. Se evaluaron las propiedades permoselectivas para el H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Se determinó que previo a las mediciones de permeación, las membranas debían ser sometidas a un calentamiento a 503 K durante 2 días en atmósfera de H<sub>2</sub> para lograr una estabilidad en los flujos de permeación. Las membranas que tuvieron 3 etapas de síntesis hidrotérmica, vacío en la última etapa y que fueron modificadas con APTES en la primera síntesis exhibieron una estabilidad de al menos 20 días bajo evaluación continua, en los cuales el flujo de H<sub>2</sub> no presentó variaciones significativas, incluso después de ciclos de enfriamiento - calentamiento.

En el caso de gel concentrado, el flujo de permeación de todos los gases exhibió un incremento al aumentar la temperatura, este comportamiento indicaría que el flujo zeolítico (tamiz molecular) presentó una mayor contribución al flujo total comparado con los flujos viscoso y Knudsen. Los mayores flujos de permeación así como los mejores factores de separación ideales se obtuvieron a 453 K y una diferencia de presión de 100 kPa. Al disminuir la temperatura de permeación se evidenció una disminución de los flujos y de los FS, los cuales fueron similares al Knudsen a 373 K. Bajo las condiciones de síntesis estudiadas (363 K-8 h) la fuente de silicio (Aerosil 200® o SiO<sub>2</sub>\_Arroz) empleada no mostró tener una influencia significativa en las propiedades permoselectivas de las membranas obtenidas: Para la membrana T5\_Aer\_3ES\_GC, en la cual se empleó el Aerosil 200® se obtuvo un flujo de permeación de H<sub>2</sub> de  $2,17 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  y FS ideales H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3,3 y 5,4 respectivamente. En la membrana T7\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_3ES\_GC, en la cual se empleó el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz se obtuvo un flujo de permeación de H<sub>2</sub> de  $2,31 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  y H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3,2 y 5,7 respectivamente. Todo lo anterior medido a 453 K y  $\Delta P = 100 \text{ kPa}$ , superándose en todos los casos los respectivos coeficientes de Knudsen. Particularmente, la membrana T4\_Aer\_3ES\_GC presentó los menores flujos de permeación (H<sub>2</sub>:  $2,27 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), probablemente debido a la realización de

vacío en las tres etapas de síntesis hidrotérmica. A su vez, también exhibió los mayores FS ideales: 4,2 y 5,7 para  $H_2/N_2$  e  $H_2/CH_4$  respectivamente. En las mediciones de mezclas binarias para esta membrana se obtuvieron  $FS_{mezcla}$   $H_2/N_2$  e  $H_2/CH_4$  de 3,7 y 3,6 respectivamente. Las membranas sintetizadas a partir de una solución clara presentaron el comportamiento contrario a las sintetizadas empleando gel concentrado. En estas los flujos de permeación disminuyeron con el incremento de la temperatura y los FS ideales obtenidos fueron menores o sólo ligeramente mayores al Knudsen. Comportamiento que indicaría una predominancia de la difusión Knudsen sobre la zeolítica (tamiz molecular).

Mediante el ajuste en el programa MATLAB de los flujos de permeación obtenidos experimentalmente se comprobó que las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado presentaron una mayor contribución del flujo zeolítico mientras que las sintetizadas a partir de una solución clara mostraron la predominancia del flujo a través de los poros no zeolíticos, en los cuales el transporte de gas está gobernado por los flujos Knudsen y viscoso. Las dos rutas de síntesis estudiadas mostraron tener una fuerte influencia en la obtención de películas continuas sobre los soportes porosos de acero inoxidable, la mayor concentración de los precursores en el gel concentrado permitió la formación de membranas con mejores propiedades permoselectivas, mientras que la solución clara (menor concentración y mayor alcalinidad) supone la formación de películas con una mayor densidad de defectos intercristalinos.

La caracterización por SEM de la morfología de las membranas evidenció la formación de películas de zeolita con buen intercrecimiento y se observó que la penetración de la zeolita en la estructura porosa del soporte es significativa, esta característica que fue comprobada determinando mediante EDS la relación Si/Al en todo el espesor del soporte.

## 5.7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Kondo, M., Komori, M., Kita, H., Okamoto, K. I. (1997). Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane. *Journal of Membrane Science*, 133(1), 133-141.

[2] Aoki, K., Kusakabe, K., Morooka, S. (1998). Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis. *Journal of Membrane Science*, 141(2), 197-205.

[3] Aoki, K., Kusakabe, K., Morooka, S. (2000). Separation of gases with an A-type zeolite membrane. *Industrial engineering chemistry research*, 39(7), 2245-2251.

[4] Chen, X., Yang, W., Liu, J., Lin, L. (2005). Synthesis of zeolite NaA membranes with high permeance under microwave radiation on mesoporous-layer-modified macroporous substrates for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 255(1), 201-211.

[5] Nair, S., Tsapatsis, M. (2003). Synthesis and properties of zeolitic membranes, in: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.), *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, pp. 867-919.

[6] Sorenson, S. G., Payzant, E. A., Noble, R. D., Falconer, J. L. (2010). Influence of crystal expansion/contraction on zeolite membrane permeation. *Journal of Membrane Science*, 357(1), 98-104.

[7] Sorenson, S. G., Payzant, E. A., Gibbons, W. T., Soydas, B., Kita, H., Noble, R. D., Falconer, J. L. (2011). Influence of zeolite crystal expansion/contraction on NaA zeolite membrane separations. *Journal of Membrane Science*, 366(1), 413-420.

[8] Zah, J., Krieg, H.M., Breytenbach, J.C. (2007). Single gas permeation through compositionally different zeolite NaA membranes: Observations on the intercrystalline porosity in an unconventional, semicrystalline layer. *Journal of Membrane Science*, 287, 300-310.

- [9] Huang, A., Wang, N., Caro, J. (2012). Synthesis of multi-layer zeolite LTA membranes with enhanced gas separation performance by using 3-aminopropyltriethoxysilane as interlayer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 294-301.
- [10] Hosseinzadeh Hejazi, S. A., Avila, A. M., Kuznicki, T. M., Weizhu, A., Kuznicki, S. M. (2011). Characterization of natural zeolite membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separations by single gas permeation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(22), 12717-12726.
- [11] Huang, A., Liu, Q., Wang, N., Tong, X., Huang, B., Wang, M., Caro, J. (2013). Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. *Journal of Membrane Science*, 437, 57-64.
- [12] Okamoto, K. I., Kita, H., Horii, K., Kondo, K. T. (2001). Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures. *Industrial and engineering chemistry research*, 40(1), 163-175.
- [13] Shah, D., Kissick, K., Ghorpade, A., Hannah, R., Bhattacharyya, D. (2000). Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 179(1), 185-205.
- [14] Aoki, K., Kusakabe, K., Morooka, S. (1998). Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis. *Journal of Membrane Science*, 141(2), 197-205.
- [15] Chen, X., Yang, W., Liu, J., Lin, L. (2005). Synthesis of zeolite NaA membranes with high permeance under microwave radiation on mesoporous-layer-modified macroporous substrates for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 255(1), 201-211.
- [16] Wei, X. L., Liang, S., Xu, Y. Y., Sun, Y. L., An, J. F., Chao, Z. S. (2016). Patching NaA zeolite membrane by adding methylcellulose into the synthesis gel. *Journal of Membrane Science*.

[17] Lin, Y. S., Burggraaf J.A. (1991). Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(1-4). 219-224

# CAPÍTULO 6

---

*Catalizadores Pt-NaA: Aplicación en la  
reacción del gas de agua*



## 6.1. RESUMEN

En este Capítulo se presenta el estudio del empleo de la zeolita NaA como soporte de catalizadores basados en Platino (Pt) y su desempeño en la reacción de desplazamiento del gas de agua. La incorporación del Pt en la estructura de la zeolita fue realizada empleando dos métodos diferentes: intercambio iónico y encapsulado. En el caso de intercambio iónico se utilizaron polvos de zeolita NaA previamente sintetizados a partir de un gel concentrado a 363 K durante 8 horas, para las fuentes de silicio estudiadas; el Aerosil 200® y el SiO<sub>2</sub>\_Arroz (Capítulo 3), utilizando como sal precursora el  $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ . Las muestras de encapsulado fueron preparadas adicionando lentamente al gel de síntesis soluciones con diferentes concentraciones de Pt.

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción de gas de agua en un reactor convencional de lecho fijo en un rango de temperatura de 503 - 673 K. En todos los casos se observó un aumento en la conversión con el incremento de la temperatura, sin evidenciarse la formación de metano en ningún caso. Las muestras de Pt/NaA preparadas mediante intercambio iónico presentaron un bajo contenido de Pt (~0,6 % p/p) y exhibieron conversiones de CO moderadas a 573 K. Mientras que los catalizadores preparados a partir del encapsulado de Pt presentaron mayores conversiones para contenidos de Pt similares.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante Fluorescencia de Rayos X, para la determinación del contenido de Pt y Difracción de Rayos X, para comprobar la estructura cristalina de la zeolita en los catalizadores frescos y usados. La composición superficial de los catalizadores se estudió por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X antes y después de ser evaluados en reacción.

## 6.2. INTRODUCCIÓN

La reacción del gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés), es la reacción entre monóxido de carbono y vapor de agua para generar, en presencia de catalizadores, hidrógeno y dióxido de carbono como productos de reacción, en la ecuación (1) se muestra la reacción:



La reacción de WGS es reversible y ligeramente exotérmica, industrialmente ésta es utilizada para aumentar la concentración de  $H_2$  en las corrientes gaseosas producidas en la gasificación de carbón o en el reformado con vapor de hidrocarburos y en los últimos años ha recibido gran interés para la obtención de hidrógeno. Para lograr altas velocidades de reacción y altas conversiones de CO, el proceso global involucra dos etapas, una de reacción a alta temperatura (623-723 K) y otra de baja temperatura (423-473 K) [1]. La termodinámica de la reacción de WGS ha sido bien estudiada y es conocido que a altas temperaturas la conversión de CO está limitada por el equilibrio y a bajas temperaturas está limitada cinéticamente. Los catalizadores basados en Cu únicamente son activos cuando la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas, por esta razón industrialmente la producción de  $H_2$  a partir de la de WGS se realiza en dos etapas. A altas temperaturas se obtiene una conversión del 65-75 % de CO y luego a bajas temperaturas se convierte el remanente mediante el empleo de catalizadores de Cu [2]. Los primeros catalizadores basados en Cu eran una mezcla de Cu-Zn con relaciones 1:2. Con el objetivo de mejorar la actividad del catalizador, la estabilidad así como la resistencia al envenenamiento y la sinterización de estos catalizadores; en la literatura se han reportado diferentes formulaciones basadas en Cu: Cu-Zn- $Al_2O_3$ , Cu-Zr $O_2$ , Cu-Fe-Cr, Cu-Fe-Mn, entre otras. A bajas temperaturas también han sido estudiados catalizadores basados en Ni, el primer catalizador reportado en la década del 90, fue de hidróxido de Ni soportado en carbón activado [3] y mostró mayor actividad que los de Cu. Sin

embargo, el estudio de estos catalizadores de Ni no fue muy desarrollado. En el 2009, Adhikari y colaboradores [4] investigaron la influencia del soporte en catalizadores de Ni en la actividad. Ellos reportaron que los catalizadores Ni-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-CeO<sub>2</sub> y Ni-CeYO<sub>5</sub> mostraron mayor actividad pero fueron inestables a bajas temperaturas.

Actualmente se han realizado muchas investigaciones para desarrollar sistemas catalíticos basados en metales nobles que puedan ser aplicados a bajas temperaturas. Entre estos, los catalizadores más investigados han sido los de Pt, Rh, Ru, Au y Pd soportados en óxidos parcialmente reducibles como los de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos; los cuales han mostrado ser bastantes activos en un rango de temperatura de 523 - 673 K. Vanderspurt y colaboradores [5] encontraron que la tendencia de actividad seguía el orden de Pt> Rh> Ru> Pd>, todos soportados en CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para un amplio rango de temperaturas (473-593 K) y diferentes composiciones en la alimentación. Mientras que otros autores han reportado una tendencia diferente para los mismo metales soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, los cuales siguieron la tendencia Ru> Pt> Au> Rh-Pd [6]. Como puede verse, los óxidos han sido los soportes más estudiados en esta reacción y poco énfasis se ha realizado en el empleo de las zeolitas como soportes de la fase activa en la reacción del gas de agua [7-9]. Debido a propiedades como la alta resistencia térmica y química, así como la facilidad de incorporación de la fase activa mediante diferentes métodos (intercambio iónico, encapsulado, impregnación) las zeolitas son soportes de interés para ser empleados en esta reacción. Particularmente, la zeolita NaA tiene un alto contenido de Al (Si/Al-1), lo que le confiere una mayor capacidad de intercambio iónico.

El encapsulado de metales dentro de los poros de zeolitas es un proceso prometedor para la preparación de catalizadores con tamaño de partícula uniforme, además esta técnica previene el sinterizado de la fase metálica durante el tratamiento térmico y el posible envenenamiento durante el proceso de reacción [10-13]. Por otro lado, la propiedad de tamiz molecular de los catalizadores metálicos soportados en zeolitas los convierte en buenos candidatos para la catálisis de forma selectiva [12]. Se ha reportado que en el craqueo de combustibles, los cristales nanométricos de zeolita mejoran la accesibilidad de los

sitios activos dentro de los poros, facilitan la desorción de los productos y reducen las reacciones secundarias como resultado del menor límite de difusión [14].

Actualmente se han desarrollado varias investigaciones en las que se emplean reactores de membrana zeolíticas (como la MFI) [15] o metálicas [16] para la reacción de WGS para aumentar la conversión de CO y obtener en una sola unidad una corriente de H<sub>2</sub> puro. En el presente Capítulo se estudiaron catalizadores de Pt empleando la zeolita NaA como soporte de metales nobles para la reacción del gas de agua, analizando su potencial aplicación en reactores de membranas catalíticas.

### **6.3. INCORPORACIÓN DE Pt EN POLVOS DE ZEOLITA NaA**

Los catalizadores basados en metales nobles (Pt, Rh, Ru, Au y Pd) han mostrado ser activos en la reacción del gas de agua. Como se mencionó anteriormente, los soportes más estudiados han sido óxidos parcialmente reducibles como: CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos, siendo activos en un rango de temperatura de 523-673 K. Las zeolitas podrían emplearse como soportes promisorios debido a la fácil incorporación de la fase activa en su estructura. Andrade y colaboradores [17] reportaron la actividad catalítica de catalizadores de Cu/ZSM-5 y CuZn/ZSM-5 en un rango de temperatura de 523-723 K; estos catalizadores mostraron ser apropiados bajo condiciones moderadas: H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> ≤ 3 y T ≤ 623 K.

En esta Tesis se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalizadores de Pt utilizando como soporte la zeolita NaA. Se estudiaron dos métodos para la incorporación del Pt en la estructura de la zeolita NaA, el primero mediante intercambio iónico con una solución de Pt y el segundo mediante el encapsulado de Pt en los canales de la zeolita, incorporando la sal precursora en el gel de síntesis.

### 6.3.1. *Método de intercambio iónico*

Los catalizadores en polvo de Pt/NaA fueron preparados por intercambio iónico a partir de polvo de zeolita NaA sintetizados previamente. Se emplearon los polvos obtenidos a partir de las fuentes de silicio Aerosil 200® y SiO<sub>2</sub>\_Arroz, sintetizados a 363 K durante 8 horas a partir de gel concentrado (Capítulo 3). El intercambio iónico se realizó mezclando 1,00 g de zeolita NaA en 200 mL de una solución 0,5 mM de Pt, preparada utilizando la sal Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O; la mezcla resultante fue agitada durante 24 horas a temperatura ambiente para la muestra sintetizada con Aerosil 200 (Inter\_Asil\_TA) y a 343 K para la muestra preparada con SiO<sub>2</sub>\_Arroz (Inter\_Arroz\_70).

### 6.3.2. *Método de Encapsulado*

Este método consiste en la incorporación directa del metal en la estructura de la zeolita mediante el agregado de un precursor metálico en el gel de síntesis, permitiendo obtener partículas del metal con una distribución uniforme del mismo en la estructura porosa de la zeolita [18]. Para la preparación de estos catalizadores se empleó la misma composición molar que la anterior, 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3,5 SiO<sub>2</sub>:8,4 Na<sub>2</sub>O:268 H<sub>2</sub>O [19] y se procedió de una manera similar a la síntesis de la zeolita NaA a partir de un gel concentrado (Capítulo 3), utilizando Aerosil 200® como fuente de silicio. Se partió de una relación sal precursora de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,048 ya reportada [13] y luego se optimizó la cantidad de Pt deseada. Inicialmente, se prepararon la suspensión de sílice y la solución aluminato, luego la solución de aluminato se adicionó a la suspensión de sílice. Separadamente se disolvió la sal de Pt en una pequeña porción de H<sub>2</sub>O, esta cantidad fue restada al total del H<sub>2</sub>O requerida en el gel de síntesis para no modificar la composición molar. La solución de Pt fue adicionada gota a gota al gel de síntesis, luego el gel se mantuvo bajo agitación durante 1 hora a 333 K para homogenizar el mezclado de los precursores. La síntesis hidrotérmica se llevó a cabo a 363 K durante 8 horas, iguales condiciones que las empleadas en el

Capítulo 3. Se sintetizaron tres muestras empleando diferentes concentraciones (mol/L) de la sal  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $1,2 \times 10^{-2}$  (Encap\_Asil\_M1);  $6,2 \times 10^{-3}$  (Encap\_Asil\_M2);  $2,5 \times 10^{-3}$  (Encap\_Asil\_M3) en la solución inicial.

Mediante FRX se determinó la composición de las muestras Pt/NaA preparadas a partir de los dos métodos, en la Tabla 6.1 se presentan los resultados obtenidos. Todos fueron tratados a 673 K en atmósfera de Ar durante 1 hora, a una velocidad de calentamiento de  $0,5 \text{ K min}^{-1}$  para que la descomposición de la sal no destruya la estructura cristalina de la zeolita.

**Tabla 6.1.** Catalizadores en polvo preparados.

CATALIZADOR	% (p/p) de Pt <sup>b</sup>	Relación n Si/Al	Relación Na/Si		Relación Pt/Si
			Antes	Después	
Inter_Asil_TA <sup>a</sup>	0,60	1,23	0,95	0,89	0,03
Inter_SiO <sub>2</sub> _Arroz_343	0,64	1,20	0,99	0,84	0,04
Encap_Asil_M1	2,18	1,18	N/A	0,91	0,14
Encap_Asil_M2	1,56	1,18	N/A	0,97	0,10
Encap_Asil_M3	0,63	1,21	N/A	0,90	0,04

<sup>a</sup> TA: Temperatura ambiente.

<sup>b</sup> Medido mediante FRX

En la Tabla 6.1 se presentan también las relaciones Na/Si antes y después del intercambio iónico, puede verse como el contenido de Na disminuye después del intercambio lo que evidencia que parte del Na presente en la estructura cristalina de la zeolita es reemplazado por el Pt. Comparando las muestras intercambiadas empleando zeolitas sintetizadas con Aerosil 200<sup>®</sup> o con SiO<sub>2</sub>\_Arroz puede verse que no hay una diferencia significativa entre ambas. Finalmente, las muestras preparadas a partir de encapsulado presentaron una relación Na/Si cercana al de la zeolita convencional, esto es debido a que el Pt queda atrapado dentro de los canales de la zeolita.

En la Figura 6.1 se muestran los patrones de difracción obtenidos para todos los polvos preparados y su comparación con el patrón de zeolita NaA, todos los difractogramas fueron adquiridos sin realizar ningún tratamiento a los polvos. Se comprobó que la zeolita NaA no presentó modificaciones en su estructura luego de la incorporación del Pt a partir del método de intercambio iónico, además pudo identificarse un pico ubicado a  $2\theta = 39,4^\circ$  (marcado con un círculo en la Figura 6.1), el cual corresponde a la reflexión del Pt (111) [20]. Sin embargo, para las muestras sintetizadas mediante el encapsulado de Pt, se observó la presencia de diferentes reflexiones ubicadas a ángulos  $2\theta$  de  $28,0^\circ$  y  $51,0^\circ$ ; las cuales corresponden a la fase zeolítica NaP (GIS) [21]. Esto es debido a que la incorporación de la sal precursora en el gel de síntesis podría ocasionar la transición de fases. Naskar y colaboradores [22] reportaron la obtención de una mezcla de zeolitas NaA y NaP bajo condiciones hidrotérmicas de 373 K y un rango de tiempo entre 15-96 horas. En la Figura 6.1 también puede observarse que la intensidad de los picos correspondientes a la zeolita NaP disminuye a medida que decrece la concentración de sal precursora en el gel (Tabla 6.1), sin observarse la presencia de los mismos en la muestra Encap\_Asil\_M3. Es importante notar que en esta muestra, que presenta el mismo contenido de Pt que las muestras preparadas por intercambio, no se observa la presencia del pico localizado a  $2\theta = 39,4^\circ$ , lo cual nos podría indicar la ausencia de partículas de Pt de gran tamaño [13].

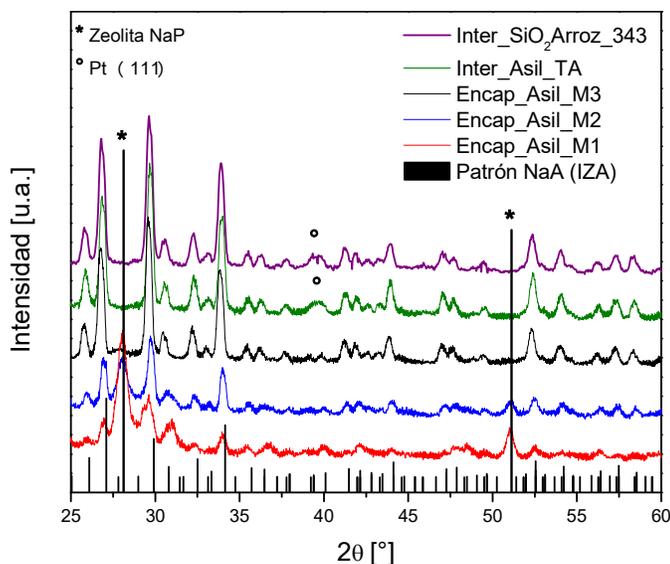
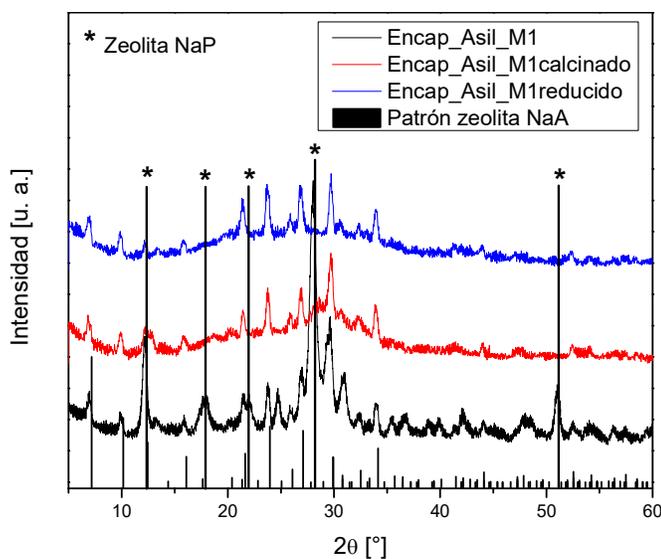


Figura 6.1. Difractogramas de los catalizadores frescos.

La muestra Encap\_Asil\_M1 debido a su mayor contenido de Pt, fue seleccionada para realizar experiencias de transformación de la fase NaP a la NaA. Inicialmente, se estudió el efecto de emplear temperaturas de tratamiento moderadas. En la Figura 6.2 se presentan los difractogramas de la muestra Encap\_Asil\_M1 recién sintetizada, calcinada en aire a 623 K y reducida en H<sub>2</sub> a 503 K. El estudio mediante DRX de esta muestra mostró que la completa transformación de la fase zeolítica NaP (marcados con asteriscos) luego de los tratamientos realizados, quedando presentes luego de la reducción los picos principales correspondientes a la zeolita NaA. Por otro lado, puede verse que después del tratamiento de reducción empleado (503 K) no se observó la presencia de las reflexiones correspondientes al Pt que sí fueron observadas en las muestras preparadas mediante intercambio iónico (Figura 6.1).



**Figura 6.2.** Difractogramas de la muestra Encap\_Asil\_M1 fresca, calcinada en aire a 623 K y reducida en H<sub>2</sub> a 503 K.

Yang y colaboradores [23] mediante el estudio por DRX *in-situ* en un rango de temperaturas entre 298 y 1073 K, reportaron que la zeolita NaP comienza a presentar una transformación morfológica de los cristales cerca de los 373 K y a partir de los 673 K comienza la transformación de fase de la zeolita NaP. Estos

resultados estuvieron relacionados con el análisis de calorimetría diferencial y termogravimétrico (TG-DSC en simultáneo) reportado por los autores, en los cuales en el rango de temperaturas entre 473 y 1073 K observaron algunos picos endotérmicos (DSC) que no estuvieron asociados a pérdidas de masa, lo cual estaría indicando la transformación de fase de la zeolita NaP. Lo anterior podría explicar el comportamiento observado por DRX de la muestra Encap\_Asil\_M1 después de los tratamientos de calcinación y reducción.

En la Figura 6.3 se muestran los valores de la relación Pt/SiO<sub>2</sub> experimental para las muestras de encapsulado, determinada mediante FRX con respecto a la relación teórica. Se observa que a menores concentraciones de Pt en el gel de síntesis se obtiene un contenido metálico similar en la estructura de la zeolita NaA; mientras que a mayores concentraciones de Pt la relación teórica es significativamente mayor que la experimental. Esto está relacionado con los resultados de DRX en donde se observó que al disminuir la concentración de sal precursora en el gel de síntesis se logró obtener la fase NaA pura con el Pt encapsulado.

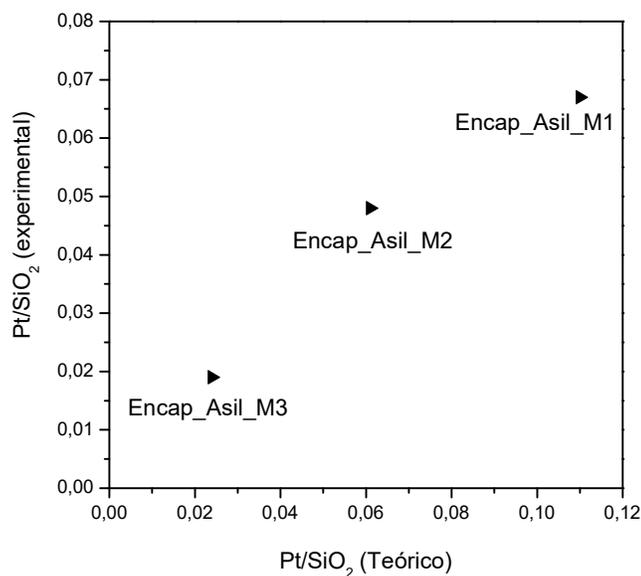


Figura 6.3. Contenido de Pt en los polvos Encap\_Asil\_M1, Encap\_Asil\_M2 y Encap\_Asil\_M3.

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se observó que la muestra Encap\_Asil\_M1 presentó los cristales cúbicos correspondientes a la zeolita NaA recubiertos por aglomerados de pequeñas partículas, que podrían deberse a cristales de menor tamaño de la zeolita NaA o a partículas de la fase NaP los cuales pueden tener diversas morfologías (ovillos de lana o cáscara de nuez) [22,23]. En la Figura 6.4 se muestran las imágenes SEM de la muestra Encap\_Asil\_M1.

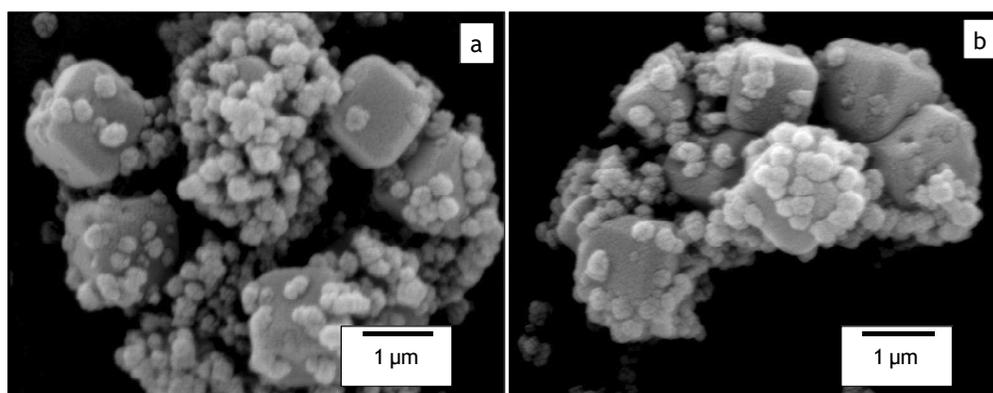


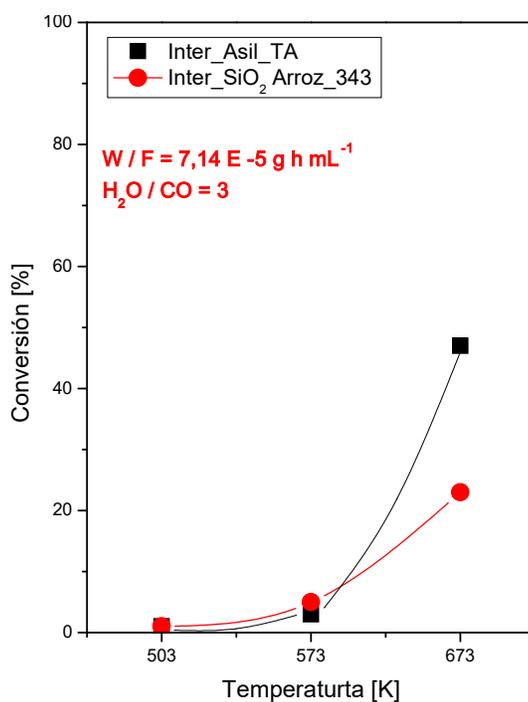
Figura 6.4. Imágenes SEM de la muestra Encap\_Asil\_M1. Magnificación 10000X

#### 6.4. Evaluación catalítica

Los catalizadores preparados (Tabla 6.1) fueron evaluados a diferentes temperaturas en un reactor convencional de lecho fijo operado en modo integral para evaluar su estabilidad bajo las condiciones de reacción. Se cargaron 400 mg de catalizador en polvo diluidos en 400 mg de cuarzo. Los catalizadores preparados mediante intercambio iónico se evaluaron a un W/F de  $7,14 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup> y para los catalizadores preparados mediante encapsulado se evaluaron dos W/F:  $7,14 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup> y  $9,09 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup>; en todos los casos se utilizó una relación H<sub>2</sub>O/CO de 3.

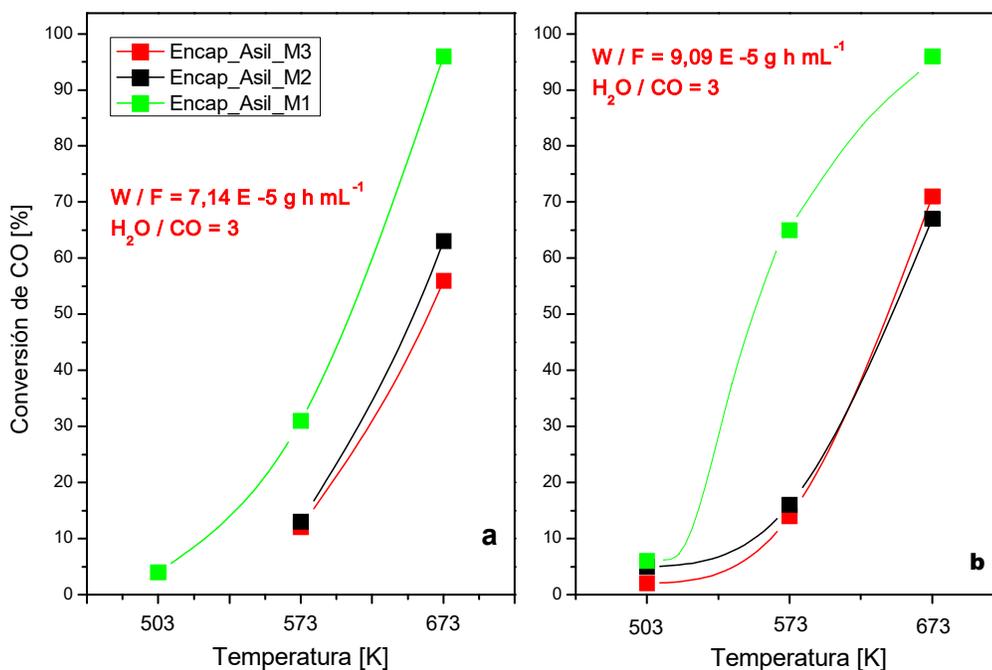
Todos los catalizadores fueron tratados en atmósfera de Ar a 673 K (velocidad de calentamiento: 0,5 K min<sup>-1</sup>) para la descomposición de la sal

precursora. Inicialmente se evaluaron las muestras Inter\_Asil\_TA e Inter\_Arroz\_70 realizando una reducción en flujo  $H_2$  puro a 503 K durante 2 horas. Bajo estas condiciones de reducción no se detectó conversión de CO a temperaturas menores de 573 K. Debido a este comportamiento se decidió aumentar la temperatura de reducción a 673 K. En la Figura 6.5 se presentan los resultados de la conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores preparados mediante intercambio iónico y en la Figura 6.6 los preparados mediante encapsulado. Todos los catalizadores fueron reducidos a 673 K en flujo de  $H_2$  durante dos horas. Luego de este tratamiento la temperatura se llevó a 503 K y luego se alimentó la mezcla de reactivos. Es importante aclarar que en ninguna de las experiencias realizadas se detectó la formación de metano.



**Figura 6.5.** Conversión de CO en función de la temperatura de los catalizadores intercambiados. Masa de catalizador: 400 mg, W/F de  $7,14 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$ , reducción a 673 K - 2 horas.

Cómo puede observarse en la Figura 6.5 la conversión de CO a 503 K fue menor al 2 % en ambos casos y solamente a 673 K se presentó una diferencia significativa entre los dos catalizadores preparados mediante intercambio iónico. La muestra que fue sintetizada con Aerosil 200® presentó una conversión del 47 % frente a un 23 % de la que se preparó con el SiO<sub>2</sub>\_Arroz. El contenido de Pt de estos dos catalizadores fue similar (Tabla 6.1), por lo que esta diferencia en la conversión podría estar relacionada a la presencia de impurezas en la zeolita NaA sintetizada empleando el SiO<sub>2</sub>\_Arroz.

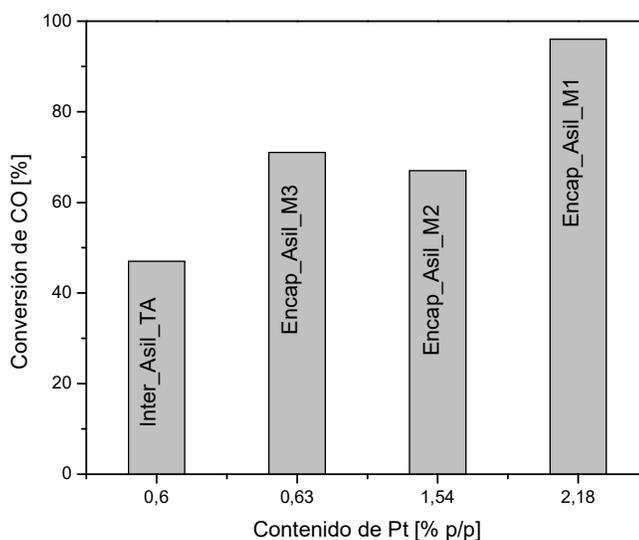


**Figura 6.6.** Conversión de CO en función de la temperatura de los catalizadores encapsulados. Masa de catalizador: 400 mg, reducción a 673 K - 2 horas. a.  $W/F = 7,14 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$  b.  $W/F = 9,09 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$ .

Los catalizadores sintetizados mediante encapsulado exhibieron a 503 K una baja conversión de CO ~5 %, comportamiento similar al de los intercambiados. Cuando la temperatura de reacción fue aumentada a 573 K se observó un

incremento significativo en la conversión para todas las muestras. La muestra Encap\_Asil\_M1 presentó las mayores conversiones, 31 % para el W/F de  $7,14 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup> (Figura 6.6a) y un 65 % para el W/F de  $9,09 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup> (Figura 6.6b). Por otro lado, a 673 K la conversión de este catalizador fue la más alta, 96 % para ambos W/F; este resultado puede relacionarse a su alto contenido de Pt (2,18 % p/p). Las muestras Encap\_Asil\_M2 y Encap\_Asil\_M3 no presentaron una diferencia significativa en su comportamiento con la temperatura para ambos W/F y mostraron conversiones moderadas, alrededor del 60 % para el W/F de  $7,14 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup> y un ligero incremento para el W/F de  $9,09 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup>, para el que se obtuvieron conversiones cercanas al 70 % a 673 K.

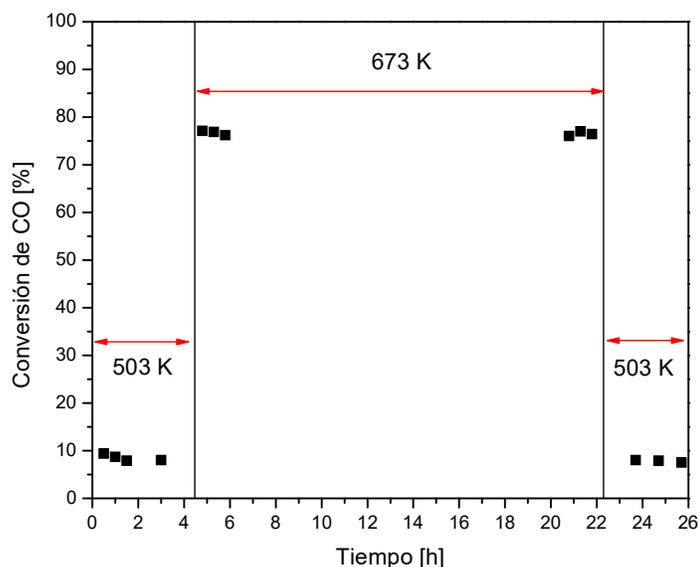
En la Figura 6.7 se presenta una comparación de los resultados de conversión de todas las muestras de encapsulado y la muestra preparada mediante intercambio iónico Inter\_Asil\_TA en función del contenido de Pt. Comparando las muestras Inter\_Asil\_TA y la Encap\_Asil\_M3, las cuales presentaron un contenido de Pt similar (~0,6 % p/p) puede verse que el método de encapsulado permite obtener catalizadores con un mejor desempeño que los preparados a partir de intercambio iónico. Esto probablemente debido a que la técnica de encapsulado presenta como ventaja una mejor distribución del Pt en la estructura de la zeolita evitando posibles problemas de sinterizado. Por otro lado, las muestras preparadas a partir de intercambio iónico pueden presentar especies Pt que no se encuentren en las posiciones de intercambio, siendo propensas a la sinterización. Se ha reportado que las partículas de Pt en catalizadores de Pt/NaA obtenidos mediante la técnica de encapsulado no tienden a agruparse después de ser calcinados y reducidos a  $T > 673$  K, quedando retenidas en los canales de la zeolita [13]. Por otro lado, cuando el Pt es soportado en sílice amorfa presentó la formación de grandes aglomerados de partículas Pt [13].



**Figura 6.7.** Conversión de CO a 673 K para las muestras Inter\_Asil\_TA, Encap\_Asil\_M1, Encap\_Asil\_M2 y Encap\_Asil\_M3.

### Estabilidad de los catalizadores

Todos los catalizadores fueron estables para las condiciones de reacción evaluadas. En la Figura 6.8 se muestra la conversión de CO en función del tiempo, luego de la reducción a 673 K para la muestra Encap\_Asil\_M3, en esta puede verse que este catalizador fue estable durante 15 horas de reacción a 673 K. Y luego del enfriamiento hasta 503 K se obtuvieron iguales conversiones a las observadas en las primeras horas de reacción a esta temperatura. Además, no se detectó la formación de metano durante el tiempo de reacción estudiado.



**Figura 6.8.** Conversión de CO a 503 y 673 K en función del tiempo, muestra Encap\_Asil\_M3. Masa de catalizador: 400 mg, reducción a 673 K - 2 horas,  $W/F = 9,09 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$ .

Este resultado es compatible con lo reportado por algunos autores en catalizadores de Pt soportados en zeolitas como la KLTL o la ZSM-5, en los cuales se observó una estabilidad por un tiempo de 25 horas en condiciones de reacción de la WGS [9,17].

En la literatura se encuentran pocos trabajos que reportan catalizadores soportados en zeolitas para la reacción del gas de agua [7-9,17]. A temperaturas cercanas a los ~600 K Flytzani-Stephanopoulos y colaboradores [9] estudiaron el agregado de Na en catalizadores de Pt preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente y compararon tres soportes, dos zeolíticos (KLTL y MCM-41) y un óxido ( $\text{TiO}_2$ ). Comparando los catalizadores Pt-KLTL y Pt-TiO<sub>2</sub> con la misma carga metálica, los autores no encontraron una diferencia significativa en la actividad. Por otro lado, el agregado de Na al catalizador Pt-KLTL mostró un aumento significativo en la actividad; esto conlleva a suponer que el contenido de Na en la zeolita NaA puede ser benéfico para los catalizadores Pt-NaA estudiados en esta Tesis. En la Tabla 6.2 se muestra una comparación de la actividad catalítica de los catalizadores preparados en esta Tesis con lo encontrado en la literatura.

Tabla 6.2. Comparación actividad de los catalizadores Pt/NaA con otros autores.

Catalizador	Metal [% p/p]	H <sub>2</sub> O/CO	Temperatura [K]	Actividad [mmol <sub>CO</sub> g <sub>Me</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Referencia
Encap_M2	1,56	3,0	573	901	Esta Tesis
Encap_M3	0,63	3,0	573	1921	Esta Tesis
Cu-ZSM-5	1,40	3,0	573	928	[17]
CuZn-ZSM-5	1,48 (Cu)	3,0	573	2162	[17]
PtNa-KLTL <sup>a</sup>	0,50	2,4	613	7200	[9]
Pt-KLTL <sup>a</sup>	0,50	2,4	613	2520	[9]
Pt-TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0,50	2,4	613	2880	[9]
Pt-HAP-10,5 <sup>a</sup>	0,77	2,0	593	1871	[24]

<sup>a</sup> Alimentación de una corriente de salida de reactor de reformado (simulada).

Comparando los catalizadores Cu-ZSM-5 estudiados por Andrade y colaboradores [17] puede verse que estos presentaron una actividad similar a la misma temperatura e igual relación H<sub>2</sub>O/CO, que la obtenida en la muestra Encap\_Asil\_M3 la cual tiene un menor contenido metálico. Además, los autores encontraron una disminución en la actividad catalítica con el aumento de la temperatura, esta disminución es atribuida a una baja estabilidad de los catalizadores Cu-ZSM-5 al estar en contacto con el vapor de agua. Por otro lado, los catalizadores Pt-NaA estudiados en este Capítulo exhibieron un incremento de la actividad al aumentar la temperatura.

A temperaturas entre 573 y 593 K, Xu y colaboradores [24] reportaron una actividad catalítica similar a la obtenida en la muestra Encap\_Asil\_M3, la cual posee un contenido de Pt aproximadamente igual al reportado por los autores empleando como soporte la hidroxiapatita (Tabla 6.2).

## 6.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES USADOS

Los sólidos usados se caracterizaron mediante DRX con el objetivo de analizar la estabilidad de la zeolita NaA bajo las condiciones de reacción (alta concentración de vapor de agua y elevadas temperaturas). A través de XPS se estudió la reducibilidad de las especies Pt y su correlación con la actividad catalítica. Mediante el análisis por DRX de los polvos después de su evaluación en reacción, se comprobó que la zeolita NaA conservó su estructura cristalina, como puede observarse en la Figura 6.9, lo cual demuestra que la zeolita NaA fue estable incluso hasta 673 K en condiciones de reacción. En las muestras preparadas mediante intercambio se observó un incremento en la intensidad del pico de reflexión ubicado a  $2\theta = 39,4^\circ$  y la aparición de un pico ubicado a  $46,3^\circ$  los cuales corresponden a la especie  $Pt^0$ , esto sugiere el sinterizado de las partículas de Pt presentes. En los catalizadores encapsulados no se observaron estos dos picos, esto podría deberse que las partículas pequeñas de Pt están incorporadas en la estructura de la zeolita.

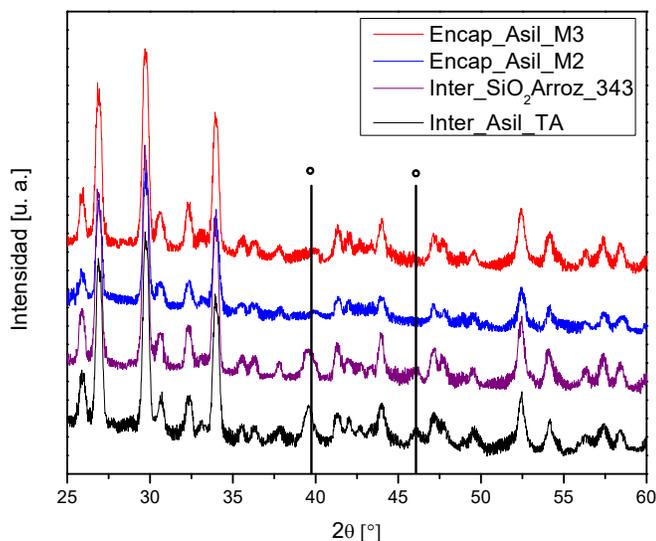


Figura 6.9. Difractogramas de los catalizadores usados.

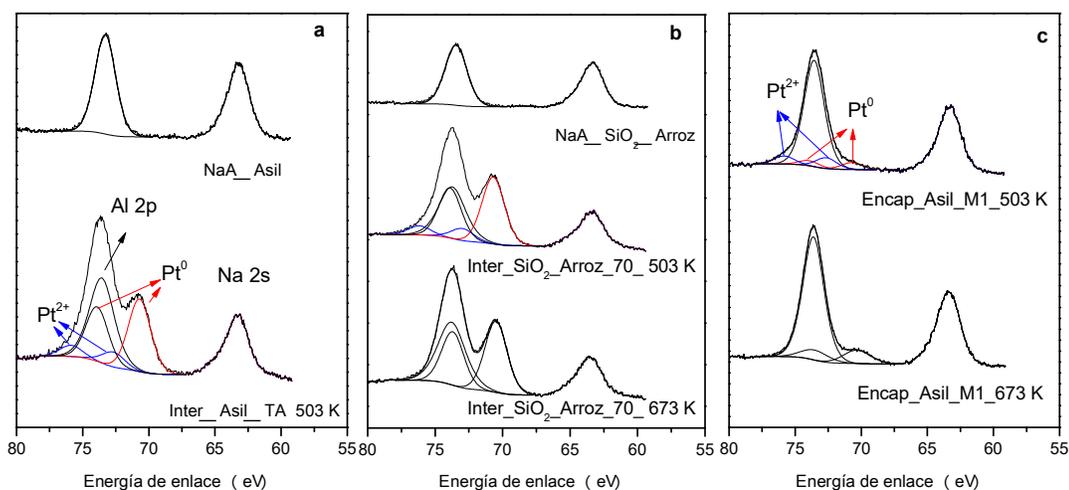
Mediante el estudio superficial de los catalizadores por XPS se estudió el efecto de la temperatura de reducción sobre las especies de Pt presentes en las muestras intercambiadas y encapsuladas. Las muestras frescas fueron tratadas en la cámara de pre-tratamiento del equipo multi-técnicas a 503 K o 673 K durante 10 minutos y las muestras después de ser evaluadas en reacción fueron evacuadas en la cámara de tratamiento a 423 K durante 15 minutos en vacío. En la Tabla 6.2 se resumen las relaciones atómicas Si/Al, Pt/Si y Na/Si; así como las energías de enlace correspondientes a Pt 4f<sub>7/2</sub>, Al 2p, Si 2p y Na 1s. Comparando las relaciones Pt/Si obtenidas mediante FRX (Tabla 6.1) y XPS (Tabla 6.2) para los catalizadores preparados por intercambio iónico, puede verse que la relación en la superficie es ligeramente mayor. Para el catalizador Inter\_Asil\_TA la relación superficial fue de 0,054 y la volumétrica 0,03. Esto podría indicar que en los catalizadores Inter\_Asil\_TA e Inter\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_343 el Pt estaría preferencialmente localizado en la superficie de los catalizadores y no en posiciones de intercambio. Por otro lado, para los catalizadores Encap\_Asil\_M1, Encap\_Asil\_M2 y Encap\_Asil\_M3 la relación Pt/Si obtenida por XPS es menor que la volumétrica (Tabla 6.1), sugiriendo una mayor incorporación del Pt en la estructura de la zeolita.

La relación superficial Pt/Si para la muestra Inter\_Asil\_TA disminuye desde 0,054 para el catalizador fresco a 0,026 para el catalizador usado. Esto podría relacionarse con un posible sinterizado del Pt en condiciones de reacción. Por el contrario, para los catalizadores Encap\_Asil\_M1 y Encap\_Asil\_M3 la relación Pt/Si no se modificó después de reacción (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Estudio superficial de los catalizadores frescos y usados (XPS).

Catalizador	T <sub>R</sub> (K)	Relación atómica			Energía de enlace (eV)			
		Si/Al	Pt/Si	Na/Si	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Al 2p	Si 2p	Na 1s
Inter_Asil_TA <sup>a</sup>	503	0,897	0,054	0,642	70,7 (72,7) <sup>a</sup>	73,7	101,7	1071,5
	673	---	---	---	---	---	---	---
	Usado	0,972	0,026	1,110	70,5	73,5	101,8	1071,7
Inter_SiO <sub>2</sub> _Arroz_343	503	0,961	0,057	0,832	70,6 (72,9) <sup>a</sup>	73,6	101,7	1071,6
	673	1,012	0,055	0,817	70,6	73,7	101,8	1071,8
	Usado	---	---	---	---	---	---	---
Encap_Asil_M1	503	1,055	0,010	1,116	70,7 (72,6) <sup>a</sup>	73,6	101,5	1071,3
	673	1,043	0,008	1,120	70,3	73,6	101,6	1071,6
	Usado	1,104	0,008	1,078	70,3	73,6	101,6	1071,3
Encap_Asil_M2	673	---	---	---	---	---	---	---
	Usado	1,084	0,007	1,078	70,3	73,6	101,5	1071,3
Encap_Asil_M3	673	1,079	0,004	1,083	70,4	73,7	101,7	1071,7
	Usado	1,085	0,004	1,068	70,4	73,6	101,7	1071,2

<sup>a</sup> Energía de enlace correspondiente a la especie Pt<sup>2+</sup>



**Figura 6.10.** Espectros correspondientes a la región Pd  $4f_{7/2}$ -Al 2p-Na 2s para las muestras: a) Inter\_Asil\_TA, b) Inter\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_343 y c) Encap\_Asil\_M1 frescas y luego de reducción a distintas temperaturas en la cámara de tratamiento.

En las Figuras 6.10a-6-10c se presentan los espectros correspondientes a la región Pt  $4f_{7/2}$ -Al 2p-Na 2s para los catalizadores NaA\_Asil\_TA, NaA\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_343 y Encap\_Asil\_M1. En esta región se observan a partir del ajuste de curvas, la contribución del pico asignado a Al 2p ( $EE = 73,6 \pm 0,1$  eV) y el doblete correspondiente al Pt 4f. Puede observarse que la muestra Encap\_Asil\_M1 después reducida a 503 K mostró la contribución de dos picos asociados al Pt  $4f_{7/2}$ , uno ubicado a 70,7 eV y otro a mayores energías de enlace 72,6 eV, asignados a las especies Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>2+</sup>, respectivamente [25]. Esta muestra presentó una relación  $Pt^0/Pt^{\delta+} = 0,63$ . Como puede observarse en la figura, luego del tratamiento a 673 K, la contribución asignada a especies Pt<sup>2+</sup> desaparece, pudiendo confirmarse la presencia de Pt totalmente reducido. Las muestras Encap\_Asil\_M2 y Encap\_Asil\_M3 presentaron solamente un pico asignado a Pt<sup>0</sup> luego de la reducción a 673 K (Tabla 6.3). Esto puede relacionarse con los resultados catalíticos, donde se observó que los catalizadores que fueron reducidos a 503 K no mostraron conversión de CO, aumentando la conversión con la reducción a 673 K.

Por otro lado, en las muestras preparadas por intercambio iónico después de ser reducidas a 503 K, se observó en la región Pt 4f-Al 2p la especie  $Pt^0$ , y un pico de baja intensidad asignado a  $Pt^{2+}$ , con una relación  $Pt^0/Pt^{2+}$  igual a 4,9 y 5,5 para las muestras Inter\_Asil\_TA e Inter\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_343, respectivamente (Figuras 6.10a y 6.10b), siendo este valor significativamente mayor que el observado en las muestras preparadas por encapsulado. Esta mayor reducibilidad del Pt en las muestras Inter\_Asil\_TA e Inter\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_343 puede relacionarse con la presencia del mismo preferencialmente en la superficie, lo cual se ve en la relación Pt/Si (Tabla 6.2).

## 6.6. CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores en polvo Pt/NaA mediante dos técnicas de incorporación de Pt: intercambio iónico y encapsulado de Pt en los canales de la zeolita empleando la misma sal precursora en ambos casos. Los catalizadores preparados mediante intercambio iónico no mostraron un aumento en el contenido de Pt con el aumento de la temperatura de intercambio y el contenido de Pt obtenido mediante FRX fue de  $-0,6\%$ . Todos los catalizadores presentaron un incremento en la conversión de CO con el aumento de la temperatura (503, 573 y 673 K), sin evidenciarse formación de metano en ningún caso. Mediante la caracterización de los catalizadores por DRX se confirmó que la fase zeolítica NaA no sufrió cambios durante la incorporación de Pt a partir del intercambio iónico. Por el contrario, mediante el proceso de encapsulado cuando se emplearon altas concentraciones de Pt se obtuvo una mezcla de las fases zeolíticas NaA y NaP. Sin embargo, se demostró que la fase NaP fue térmicamente menos estable que la NaA y se descompuso luego del tratamiento de los catalizadores a altas temperaturas.

A partir del estudio de los catalizadores mediante DRX y XPS pudo inferirse que en las muestras preparadas mediante intercambio iónico el Pt se encuentra mayoritariamente en la superficie, por lo que pudo darse la sinterización del mismo en las condiciones de reacción, por tanto las bajas conversiones de CO obtenidas. Comparando las muestras Inter\_Asil\_TA e Inter\_SiO<sub>2</sub>\_Arroz\_343 con la Encap\_Asil\_M3, las cuales tenían un contenido de Pt similar ( $-0,6\%$ ), la muestra Encap\_Asil\_M3 presentó una conversión de CO del  $12\%$  mientras que las muestras intercambiadas mostraron una conversión del  $5\%$  para iguales condiciones de reacción. Esto pudo comprobarse mediante el estudio superficial de los catalizadores por XPS, en las muestras intercambiadas se observó una disminución del  $0,054$  al  $0,026$  en la relación Pt/Si entre las muestras frescas y usadas, respectivamente. Por su parte, las muestras preparadas mediante encapsulado no mostraron variación en la relación Pt/Si entre las muestras frescas y usadas. Esto último podría indicar que la técnica de encapsulado es mejor que la de intercambio iónico para la incorporación de Pt en la preparación de catalizadores metálicos soportados en la zeolita NaA, obteniéndose catalizadores más estables.

Los catalizadores sintetizados mediante la técnica de encapsulado presentaron un bajo contenido de Pt superficial según los estudios realizados mediante XPS. La muestra Encap\_Asil\_M1, con un contenido de Pt de 2,17 % (determinado mediante FRX) fue la que presentó la mayor conversión de CO (96 %) a 673 K. Si bien la muestra Encap\_Asil\_M2 mostró un mayor contenido de Pt (1,56 %), esta exhibió conversiones similares a la Encap\_Asil\_M3, la cual presentó un 0,63 % de Pt.

Los resultados catalíticos obtenidos en este Capítulo son prometedores para la aplicación de la zeolita NaA como soporte en el desarrollo de catalizadores basados en metales nobles y su posterior estudio en la reacción del gas de agua.

## 6.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cornaglia, L., Múnera, J., Lombardo, E. (2015). Recent advances in catalysts, palladium alloys and high temperature WGS membrane reactors A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 3423-3437.
- [2] Reddy, G.K., Smirniotis, P.G. (2015). Water gas shift reaction - *Research Developments and applications* (pp. 58-69). Elsevier.
- [3] Andreev, A., Idakiev, V., Kostov, K., Gabrovska, M. (1995). Water-gas shift reaction over nickel hydroxides. *Catalysis letters*, 31(2-3), 245-252.
- [4] Haryanto, A., Fernando, S. D., To, S. F., Steele, P. H., Pordesimo, L., Adhikari, S. (2009). Hydrogen production through the water-gas shift reaction: thermodynamic equilibrium versus experimental results over supported Ni catalysts. *Energy and Fuels*, 23(6), 3097-3102.
- [5] Radhakrishnan, R. Willigan, R. R., Dardas, Z., Vanderspurt, T. H. (2006). Water gas shift activity and kinetics of Pt/Re catalysts supported on ceria-zirconia oxides, *Applied Catalysis B Environment*, 66 23-28.
- [6] Grenoble, D. C., Estadt, M. M., Ollis, D. F. (1981). The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 67(1), 90-102.
- [7] Lei, G. D., Kevan, L. (1992). Catalytic and spectroscopic studies of the water gas shift reaction over RuNa-X and RuH-X zeolites. *Journal of physical chemistry*, 96(1), 350-357.
- [8] Yahiro, H., Murawaki, K., Saiki, K., Yamamoto, T., Yamaura, H. (2007). Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction. *Catalysis Today*, 126(3), 436-440.
- [9] Yang, M., Liu, J., Lee, S., Zugic, B., Huang, J., Allard, L. F., Flytzani-Stephanopoulos, M. (2015). A common single-site Pt (II)-O (OH) x-species

stabilized by sodium on “active” and “inert” supports catalyzes the water-gas shift reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137(10), 3470-3473.

[10] Sachtler, W. M. (1993). Metal clusters in zeolites: an intriguing class of catalysts. *Accounts of Chemical Research*, 26 (7), pp 383-387

[11] Sachtler, W. M., Zhang, Z. (1993). Zeolite-supported transition metal catalysts. *Advances in catalysis*, 39, 129-220.

[12] Yang, H., Chen, H., Du, H., Hawkins, R., Craig, F., Ring, Z., Mikula, R. (2009). Incorporating platinum precursors into a NaA-zeolite synthesis mixture promoting the formation of nanosized zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1), 33-40.

[13] Wu, Z., Goel, S., Choi, M., Iglesia, E. (2014). Hydrothermal synthesis of LTA-encapsulated metal clusters and consequences for catalyst stability, reactivity, and selectivity. *Journal of Catalysis*, 311, 458-468.

[14] Cambor, M. A., Corma, A., Martinez, A., Mocholi, F. A., Pariente, J. P. (1989). Catalytic cracking of gasoil: Benefits in activity and selectivity of small Y zeolite crystallites stabilized by a higher silicon-to-aluminium ratio by synthesis. *Applied Catalysis*, 55(1), 65-74.

[15] Dong, X., Wang, H., Rui, Z., Lin, Y.S. (2015). (Tubular dual-layer MFI zeolite membrane reactor for hydrogen production via the WGS reaction: Experimental and modeling studies, *Chemical Engineering Journal* 268, 219-229

[16] Cornaglia, C. A., Tosti, S., Múnica, J., Lombardo E. (2014). Optimal Pt load of a Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> highly selective WGS catalyst used in a Pd-membrane reactor. *Applied Catalysis A: General* 486, 85-93.

[17] De Souza, T. R. O., de Oliveira Brito, S. M., Andrade, H. M. C. (1999). Zeolite catalysts for the water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 178(1), 7-15.

[18] Choi, M., Wu, Z., Iglesia, E. (2010). Mercaptosilane-assisted synthesis of metal clusters within zeolites and catalytic consequences of encapsulation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(26), 9129-9137.

- [19] Bosko, M.L., Ojeda, F., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. (2009). NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes. *Journal of membrane science*, 331(1-2) 57-65.
- [20] Luengnaruemitchai, A., Nimsuk, M., Naknam, P., Wongkasemjit, S., Osuwan, S. (2008). A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite-supported Pt catalysts for selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 206-213.
- [21] International Zeolites Association (IZA). Database of zeolite structures. URL [http:// http://www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/)
- [22] Bohra, S., Kundu, D., Naskar, M. K. (2014). One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors. *Ceramics International*, 40(1), 1229-1234.
- [23] Huo, Z., Xu, X., Lv, Z., Song, J., He, M., Li, Z., Li, Y. (2013). Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(1), 365-369.
- [24] Miao, D., Goldbach, A., Xu, H. (2016). Platinum/Apatite Water-Gas Shift Catalysts. *ACS Catalysis*, 6(2), 775-783.
- [25] Vedrine, J. C., Dufaux, M., Naccache, C., Imelik, B. (1978). X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd and Pt ions in type Y-zeolite. Electron transfer between metal aggregates and the support as evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy and electron spin resonance. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74, 440-449.

# CAPÍTULO 7



*Conclusiones y perspectivas  
futuras*



## 7.1. CONCLUSIONES

### Síntesis de polvos de zeolita NaA

Se estudiaron las diferentes variables experimentales involucradas en la síntesis hidrotérmica de la zeolita NaA sin la utilización de un agente estructurante. Se realizó una comparación entre la obtención de la zeolita NaA a partir de un gel concentrado y de una solución de síntesis clara. Además, se analizó el efecto de utilizar diferentes fuentes de silicio en la síntesis: Aerosil 200<sup>®</sup>, SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz y Ludox AS40<sup>®</sup>.

Se logró la obtención de la zeolita NaA pura a partir de un gel de síntesis concentrado para todos los grupos de variables estudiadas: 363 K - 8 h, 363 K - 3 h y 333 K - 24 h. En todos los casos se observaron cristales de morfología cúbica característicos de la zeolita NaA. A partir de las síntesis realizadas a 363 K se obtuvo una amplia distribución en el tamaño de los cristales, entre 1 y 4  $\mu\text{m}$ ; mientras que los cristales obtenidos en la síntesis realizada a 333 K presentaron un tamaño más homogéneo y cercano a 1  $\mu\text{m}$ . Al utilizar como fuente de silicio el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz, no se observó la presencia de otra fase zeolítica, obteniéndose la zeolita NaA pura a 363 K durante 8 horas. Se observó una diferencia en la morfología de los cristales cúbicos, estos mostraron aristas perfectas mientras que los cristales obtenidos empleando Aerosil 200<sup>®</sup> presentaron aristas truncadas.

La síntesis de polvos de zeolita NaA realizada a partir de una solución clara presentó la formación de las zeolitas NaX y NaA cuando estas se realizaron a 363 K por 8 horas. Cuando se empleó sílice coloidal como fuente de silicio y tiempo de envejecimiento de 20 horas a temperatura ambiente se obtuvo la fase de zeolita NaA pura. Esto sugiere que tanto la fuente de silicio como el tiempo de envejecimiento son variables que influyen fuertemente en la obtención de zeolita NaA cuando se emplean bajas concentraciones de los precursores.

### **Síntesis y caracterización de las membranas compuestas de zeolita NaA**

Empleando una suspensión de núcleos de zeolita NaA con una estrecha distribución de tamaño ( $\sim 1,45 \mu\text{m}$ ) y realizando la siembra mediante inmersión asistida con vacío se logró un cubrimiento homogéneo de las semillas de zeolita en el soporte, quedando éstas depositadas principalmente en los poros, lo cual promovió un mayor anclaje de la película de zeolita al soporte.

Las membranas sintetizadas a partir de gel concentrado a 363 K durante 8 horas mostraron la formación de una película con buen intercrecimiento y homogeneidad; la distribución de tamaño de los cristales fue similar a la observada en los polvos sintetizados en las mismas condiciones. Las membranas que se sintetizaron a menor tiempo (3 horas) también mostraron un buen intercrecimiento y homogeneidad, pero los cristales obtenidos fueron más pequeños y se observó la presencia de grietas generadas por residuos amorfos de gel de síntesis remanente en la película. Al emplear como fuente de silicio la sílice extraída de las cáscaras de arroz también se observó la formación de una película de zeolita homogénea y con buen intercrecimiento, compuesta por cristales cúbicos perfectos (morfología observada en los polvos).

Las membranas sintetizadas a partir de una solución de síntesis clara y utilizando como fuente de silicio Ludox AS40<sup>®</sup> presentaron un mejor intercrecimiento de los cristales pero una menor homogeneidad de la película, mostrando un crecimiento en sentido vertical. El empleo de un autoclave permitió lograr películas más homogéneas.

La modificación de los soportes con APTES promovió la nucleación y crecimiento de la película de zeolita mejorando notablemente el intercrecimiento y homogeneidad de la membrana. Además, al realizarse la modificación entre capa y capa de zeolita para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado se logró obtener películas de zeolita más compactas evitando la formación de grandes aglomeraciones. La aplicación de vacío en la última etapa de síntesis y la modificación con APTES permitió la formación de películas más

uniformes, sin la presencia de los canales formados al aplicar vacío en todas las etapas de síntesis.

Sin embargo cuando se utilizó una solución de síntesis clara en autoclave, fue necesario el empleo de una mayor concentración de la solución de APTES para obtener una mayor adhesión de la película de zeolita al soporte poroso de acero inoxidable.

Se estudiaron las propiedades permoselectivas de las membranas de zeolita NaA soportadas en tubos porosos de acero inoxidable. Para lograr un flujo de  $H_2$  estable, con una variación del 10 % fue necesario un calentamiento a 503 K durante dos días para eliminar el agua de hidratación contenida en la estructura de la zeolita. En todos los casos se obtuvieron factores de separación ideales  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$  e  $H_2/CO_2$  mayores que los respectivos coeficientes de Knudsen. Al compararse las membranas que tuvieron dos etapas de síntesis con las que tuvieron tres etapas no se evidenció una mejora significativa en los factores de separación pero sí en la estabilidad de las membranas. Los flujos de permeación obtenidos son comparables con los reportados por otros autores en soportes de alúmina, mientras que en esta Tesis se utilizaron soportes de acero inoxidable, los cuales son promisorios en este tipo de aplicaciones debido a su alta facilidad de escalado y buena resistencia mecánica.

Para las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado el flujo de permeación de todos los gases mostró un incremento al aumentar la temperatura, este comportamiento indicaría que el flujo zeolítico presentó una mayor contribución al flujo total comparado con el flujo viscoso y Knudsen. Por otro lado, las membranas sintetizadas a partir de una solución clara presentaron el comportamiento contrario, los flujos de permeación disminuyeron con el incremento de la temperatura indicando una predominancia de la difusión Knudsen sobre la zeolítica. Mediante el ajuste de los flujos de permeación experimentales se estimaron las distintas contribuciones al flujo total (zeolítica, Knudsen y viscoso). Las membranas sintetizadas a partir de un gel concentrado presentaron una mayor contribución del flujo zeolítico mientras que las sintetizadas a partir de una solución clara mostraron la predominancia del flujo a través de los poros no zeolíticos, en los cuales el transporte de gas está gobernado por los flujos Knudsen y viscoso. Estos resultados son compatibles con lo observado

experimentalmente en el comportamiento del flujo de permeación con la temperatura.

Las dos rutas de síntesis estudiadas mostraron tener una fuerte influencia en la obtención de películas continuas sobre los soportes porosos de acero inoxidable, la mayor concentración de los precursores en el gel concentrado permitió la formación de membranas con mejores propiedades permselectivas, mientras que la solución clara (menor concentración y mayor alcalinidad) supone la formación de películas con una mayor densidad de defectos intercristalinos. La fuente de silicio (Aerosil 200<sup>®</sup> o SiO<sub>2</sub>\_Arroz) empleada no influyó significativamente en las propiedades permselectivas de las membranas obtenidas mediante gel concentrado. Este resultado indica que el SiO<sub>2</sub> extraído de las cáscaras de arroz es una alternativa viable para el desarrollo de materiales con mayor valor agregado mediante el aprovechamiento de residuos agroindustriales de la región contribuyendo al control de la contaminación ambiental.

#### **Catalizadores Pt-NaA evaluados en la reacción del gas de agua**

La zeolita NaA se empleó para el desarrollo de catalizadores activos y selectivos para la reacción del gas de agua. Se logró la incorporación de Pt mediante dos métodos diferentes: intercambio iónico y encapsulado. Los catalizadores preparados mediante intercambio iónico presentaron un contenido de Pt de ~0,6 % p/p y no mostraron un aumento en el contenido de Pt al incrementar la temperatura de intercambio. Mediante el método de encapsulado se logró un mayor control del contenido de Pt en la estructura zeolítica, modificando la concentración de la sal precursora en el gel de síntesis. Se obtuvieron catalizadores con concentraciones entre 0,6 y 2,15 % en peso.

Todos los catalizadores mostraron un incremento en la conversión de CO con el aumento de la temperatura (503 - 673 K), sin evidenciarse formación de metano. Los sólidos intercambiados presentaron conversiones menores a los encapsulados. Esto posiblemente fue debido a la sinterización del Pt, ya que se observó una mayor relación Pt/Si superficial. Esto podría indicar que la técnica de

encapsulado es una mejor alternativa para incorporar el Pt en los canales de la zeolita NaA. Estos resultados catalíticos de los sólidos Pt-NaA son promisorios para la potencial obtención de membranas catalíticas de zeolita NaA.

En esta Tesis se desarrolló un método de síntesis sencillo, reproducible y con posibilidades de escalado para la síntesis de membranas compuestas de zeolita NaA empleando acero inoxidable poroso como soporte. Los flujos de permeación de H<sub>2</sub> y los factores de separación obtenidos son resultados prometedores para la aplicación de estas membranas en la separación de H<sub>2</sub> a bajas temperaturas.

## 7.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir de los resultados logrados en esta Tesis y las conclusiones generales obtenidas pueden proponerse las siguientes actividades futuras:

Sintetizar membranas compuestas sobre soportes de acero inoxidable conformadas por capas de zeolita NaA y MFI debido a que la zeolita MFI posee una mayor adsorción al CO<sub>2</sub> y se podrían lograr mejores factores de separación mediante la combinación de las propiedades de estas dos zeolitas.

Realizar tratamientos pos-síntesis para bloquear los defectos intercristalinos presentes en las membranas compuestas de zeolita NaA. Algunos de los tratamientos reportados hasta ahora son: deposición química de vapor, craqueo y descomposición de organosilanoles, recubrimiento superficial, entre otras.

Evaluar las propiedades permoselectivas de las membranas de zeolita NaA a temperaturas mayores de 453 K y realizar mediciones de flujo de permeación y selectividad de mezclas de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O, con el objetivo de evaluar su posible aplicación en reactores de membrana para la reacción del gas de agua.

Aumentar la actividad catalítica a bajas temperaturas de los catalizadores optimizando el encapsulado de nanopartículas de metales nobles como Au y Pt en los canales de la NaA.

Sintetizar membranas catalíticas de zeolita NaA incorporando el metal activo mediante el método de encapsulado y evaluar su actividad y separación en la reacción del gas de agua y en la oxidación selectiva de CO; reacciones que son objeto de estudio en nuestro grupo.

# ANEXO I



*Aplicación en reactor de membrana:  
Reacción del gas de agua*



## I.1 RESUMEN

En este anexo se presentan los resultados preliminares obtenidos en el reactor de membrana empleando una membrana de zeolita NaA y el catalizador Pt-NaA Encap\_Asil\_M3 sintetizado mediante el método de encapsulado.

Se obtuvo un aumento del 22 % en la conversión de CO de con respecto a las mediciones de lecho fijo y una recuperación de H<sub>2</sub> de -20 %. Sin embargo, para realizar un mejor análisis de estos resultados es necesario realizar mediciones de flujo de permeación de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O.

## I.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Se utilizó un reactor tubular de cuarzo no poroso de 1,6 cm de diámetro interno operado isotérmicamente y a presión atmosférica, en la Figura 1.1 se presenta un esquema del reactor de membrana. En el interior del reactor se ubicó la membrana de zeolita NaA previamente tratada a 503 K durante 2 días y después de ser evaluadas sus propiedades permosselectivas. La altura del lecho fue de 3 cm para cubrir la totalidad de la superficie de la membrana de zeolita NaA tubular. La mezcla reaccionante estaba compuesta por CO, H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> y Ar como diluyente. Mediante controladores de flujo másico (MKS Instruments Inc.) se regularon los caudales de Ar y CO; el agua líquida fue dosificada empleando una bomba jeringa (Apema S.R.L.) la cual alimentaba un evaporador ubicado previo a la entrada al reactor. El reactor fue calentado por medio de un horno eléctrico, la temperatura fue medida con una termocupla tipo K en contacto con el lecho catalítico y controlada mediante un controlador - programador NOVUS (N1100). Las tuberías del equipo se mantenían a 523 K mediante cintas calefactoras (para evitar la condensación del agua). Finalmente, la salida del reactor estaba conectada a un condensador para eliminar el exceso de vapor de agua. La composición de las corrientes gaseosas de alimentación, permeado y retenido se determinaron mediante cromatografía de gases.

El catalizador se dispuso del lado exterior a la membrana y se diluyó con cuarzo molido (~100 mesh) a fin de generar una altura de lecho de 3 cm aproximadamente (la necesaria para cubrir la superficie dónde está depositada la película de zeolita NaA). Se dejaron 3 mm de lecho catalítico por encima de la membrana con el fin de optimizar el aprovechamiento de la misma. El reactor se alimentó siguiendo el procedimiento antes descrito en el Capítulo 2. El catalizador fue tratado en Ar y reducido en H<sub>2</sub> a 673 K *ex-situ*. Una vez cargado el reactor de membrana, se realizó una reducción en H<sub>2</sub> a 573 K durante 2 horas para reducir óxidos de Pt que pudieron formarse durante el contacto con el ambiente.

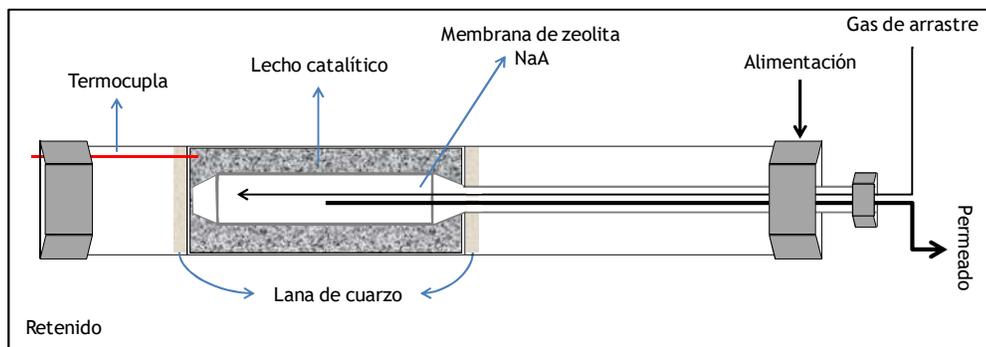


Figura I.1. Esquema del reactor de membrana.

### I.3. RESULTADOS

Para la realización de estas experiencias se seleccionó el catalizador Encap\_Asil\_M3 (Capítulo 6) puesto que este mostró conversiones moderadas a 573 K y por tanto si se producía un aumento en la conversión iba a ser detectable más fácilmente, por otro lado comparándolo con el catalizador Encap\_Asil\_M2 el cual exhibió un comportamiento similar bajo las mismas condiciones de reacción se decidió elegir el Encap\_Asil\_M3 puesto que este tiene un menor contenido de Pt. Antes de las mediciones en el reactor de membrana se realizaron pruebas de estabilidad del catalizador encontrándose que fue activo durante 15 horas de reacción (Capítulo 6). La temperatura de reacción se fijó en 573 K considerando que las membranas de zeolita NaA evaluadas en permeación no fueron calentadas

por encima de los 503 K. La membrana utilizada para esta experiencia fue sintetizada a partir de un gel concentrado sobre un soporte poroso de acero inoxidable de geometría tubular, con 3 etapas de síntesis, APTES en la primera etapa y aplicación de vacío sólo en la última etapa (T16\_Asil\_3ES\_GC). En la Tabla I.1 se resumen las propiedades permoselectivas de la membrana evaluadas a 453 K y  $\Delta P = 100$  kPa, que fueron las condiciones a las que se obtuvo los mejores factores de separación, como se concluyó en el Capítulo 5.

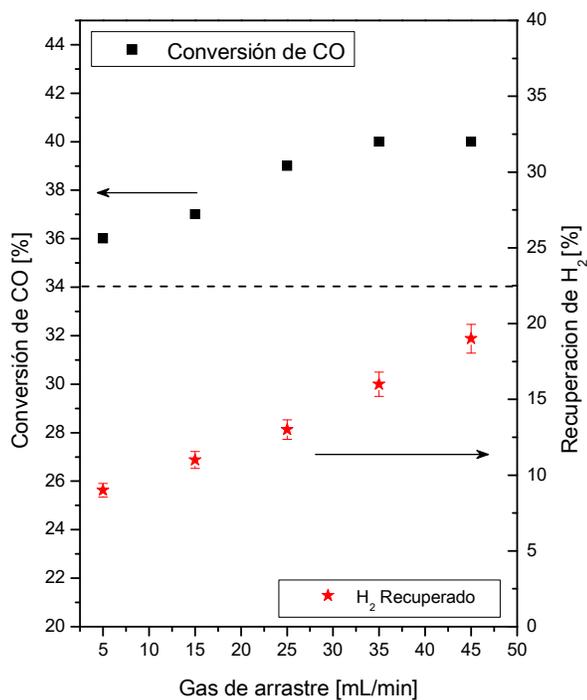
**Tabla I.1.** Propiedades permoselectivas de la membrana T16\_Asil\_3ES\_GC.

Flujos de permeación [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]			Factores de separación	
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
2,17 x 10 <sup>-2</sup>	4,06 x 10 <sup>-3</sup>	6,58 x 10 <sup>-3</sup>	5,40	3,30

Como puede observarse las propiedades permoselectivas de la membrana T16\_Asil\_3ES\_GC fueron muy similares a los flujos de permeación y factores de separación ya vistos en el Capítulo 5 para las membranas sintetizadas y evaluadas a las mismas condiciones. La temperatura de reacción en el reactor de membrana fue mayor a la empleada en las medidas de permeación ya que a 503 K la conversión de CO determinada en el reactor de lecho fijo fue menor al 2 %.

En el reactor de membrana fueron necesarios 500 mg del catalizador Encap\_Asil\_M3 diluidos en 2,9 g de cuarzo para cubrir completamente la superficie de la membrana con el lecho catalítico, modificando los flujos para mantener el W/F de  $9,09 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup> antes evaluado en el reactor de lecho fijo.

En la Figura I.2 se presenta la conversión de CO y el hidrógeno recuperado en función del gas de arrastre. En estas experiencias se estudió el efecto del gas de arrastre variando el mismo entre 5 y 45 mL/min. Puede observarse que se produjo un incremento del 22 % en la conversión de CO respecto del obtenido en el reactor de lecho fijo.



**Figura I.2.** Conversión de CO y recuperación de H<sub>2</sub> en función del gas de arrastre. Temperatura = 573 K, W/F =  $9,09 \times 10^{-5}$  g h mL<sup>-1</sup>.

Al aumentar el caudal del gas de arrastre de 5 mL min<sup>-1</sup> a 45 mL min<sup>-1</sup> la recuperación de hidrógeno aumentó de 9 a 19 %, respectivamente. Este aumento en la recuperación de hidrógeno sin cambio en la conversión de CO puede estar relacionado a la pérdida de reactivos a través de la membrana ya que la misma no presenta una alta selectividad hacia el H<sub>2</sub>.