



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Evaluación de la permeación de mezcla de gases en
membranas de zeolita y su aplicabilidad a reactores
de membrana para síntesis de metanol

Gas permeation assessment with zeolite
membranes and their applicability to membrane
reactors for methanol synthesis

Autor

Miriam Tovar Rubio

Director

Miguel Menéndez Sastre

EINA unizar
2017



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. _____,

con nº de DNI _____ en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
_____, (Título del Trabajo)

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, _____

Fdo: _____

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mi director Miguel Menéndez, no sólo por la confianza que ha depositado en mí por ofrecerme este proyecto o de todo lo que he aprendido de él, sino también por su paciencia infinita y dedicación guiándome a lo largo de todo este tiempo.

Tampoco pueden faltar en esta sección de agradecimientos el resto de personas del grupo CREG. Compañeros y amigos que me han acompañado en el laboratorio y siempre han ejercido de mano salvadora en momentos críticos. Muchas gracias Ana, Diego, Andrés, Tellys y Raquel.

También agradecer en de un modo especial a Patricia Ugarte la ayuda prestada en muchos y muy diversos momentos a lo largo del proyecto.

Por último muchas gracias a Javier Lasobras por toda la ayuda prestada, la paciencia, el compañerismo y por ser una persona excepcional.

De verdad y de corazón gracias a todos.

Resumen

Este trabajo fin de máster, forma parte de la investigación sobre la intensificación del proceso de síntesis de metanol (BIOREFINER) del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza.

Actualmente hay una tendencia emergente dentro de la Ingeniería Química, la intensificación de procesos. La intensificación de procesos es un concepto que se refiere a la puesta en marcha de equipos y/o métodos para “producir más con menos” y conseguir así mejores resultados desde el punto de vista ambiental, económico y social. Muchas de las tecnologías basadas en Intensificación de Procesos se aplican combinando operaciones unitarias simples sobre un dispositivo de uso múltiple como por ejemplo: reactores, intercambiadores de calor, separación de productos...

El metanol es uno de los productos químicos básicos más importantes, sin embargo, la conversión por paso de metanol a presiones moderadas es muy baja. Para mejorar la síntesis de metanol se han propuesto reactores de membrana basados en membranas de zeolita. De esta manera al integrar en una única unidad una zona de reacción y una zona de separación de metanol o agua (formados en la reacción), se puede aumentar la conversión alcanzable (principio de Le Châtelier).

En el presente trabajo se lleva a cabo la caracterización de las membranas de zeolita para su posible aplicación en reactores de membrana para la síntesis de metanol. Las membranas seleccionadas son membranas de tipo T, que están compuestas por una mezcla de zeolitas ERI/OFF suministradas por Mitsui Zosen Machinery & Service, Inc. y membranas de mordenita (MOR) Suministradas por la Universidad de Yamaguchi. Se estudia el efecto del tipo de membrana, la temperatura, la presión parcial del agua y el efecto de gas de arrastre (Argón) sobre el factor de separación agua/hidrógeno. Los resultados muestran un buen factor de separación para las membranas de tipo T, siendo la permeación de agua en la mayoría de los casos mucho mayor que la del hidrógeno o dióxido de carbono. Se puede observar que a altas temperaturas aumenta la permeación de hidrógeno, lo que disminuye el factor de separación.

Los resultados obtenidos proporcionan la base para un diseño matemático y la optimización de un reactor de membrana de zeolita.

1. CONTENIDO

2.	Introducción	3
3.	Experimental.....	5
3.1.	Permeación de gases	6
3.2.	Permporometría	10
4.	Caracterización	11
5.	Resultados y Discusión	16
5.1.1.	Efecto de la temperatura.....	17
5.1.2.	Efecto de presión parcial de agua y metanol alimentados	24
5.1.3.	Efecto del caudal total alimentado al sistema	26
5.1.4.	Efecto del caudal de gas de arrastre	28
6.	Conclusiones.....	32
7.	Bibliografía.....	34

2. INTRODUCCIÓN

El metanol, también conocido como alcohol metílico, es el más simple de los alcoholes alifáticos y uno de los compuestos más importantes en la industria química. Su fórmula molecular es CH₃OH, en condiciones normales de presión y temperatura se encuentra en estado líquido. El metanol es incoloro, bastante inflamable y tóxico. Tiene poca viscosidad y es bastante miscible tanto con agua, como con otros solventes orgánicos [1]. Posee un olor característico a frutas bastante penetrable, y perceptible a partir de los 2 ppm. Su punto de ebullición se encuentra a 65 °C y su punto de fusión a -97 °C.

El metanol tiene una gran producción por todo el mundo, tiene una demanda anual de en torno a 80 millones de toneladas métricas. Es un producto sumamente versátil, ya que cuenta con un gran número de aplicaciones, tales como: disolvente orgánico, combustible, anticongelante, así como materia prima para la producción de diversos compuestos químicos como parafinas, olefinas y varios compuestos orgánicos.

El metanol puede ser sintetizado a partir de carbón, gas natural, biomasa y petróleo. Sin embargo, por lo general el metanol se sintetiza a partir de gas de síntesis proveniente de gas natural mediante un proceso catalítico [2] con catalizadores que contienen ZnO o CuO, juntamente con Cr₂O₃, CeO o Fe₂O₃. Así pues, se produce a partir de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, según las siguientes reacciones [3]:



Para llevar a cabo este proceso se requieren altas temperaturas, de en torno a 250-400 °C y altas presiones de entre 7-100 MPa. Estas costosas condiciones de operación son necesarias para aumentar de esta manera la conversión a metanol, sin embargo, aun con estas condiciones se suele obtener una conversión por paso de alrededor del 20% debido a las limitaciones de equilibrio termodinámico. [2]

Se han realizado varios estudios para aumentar la conversión de metanol mediante la eliminación de productos mediante una membrana selectiva. Por este motivo Los reactores de membrana han llamado la atención de varios grupos de investigación [1] [4] [5]. Los reactores de membrana son una herramienta clave para la intensificación de procesos ya que permiten combinar la separación de los productos con la reacción química en un único equipo. Esto ofrece ventajas generales en comparación con los sistemas convencionales, como mejorar las velocidades de reacción y reducir la formación de subproductos y las demandas de energía, junto con la posibilidad de integración de calor. Para el caso concreto de la reacción de síntesis de metanol,

ofrece la posibilidad de aumentar la conversión por paso en el reactor desplazando el equilibrio a la formación de productos (principio de Le Châtelier). La separación con membranas es un tipo de separación muy eficiente en lo que respecta a energía y espacio utilizados, sobre todo si se compara con otros procesos de separación más tradicionales [6].

El uso de un reactor de membrana para la síntesis de metanol se probó por primera vez por Struis et al., utilizando una membrana de Nafion. El uso de reactores de membrana de Nafion permitió aumentar la conversión más allá de lo alcanzable con un reactor convencional, sin embargo, la temperatura máxima de funcionamiento permitida por el Nafion era de 200 °C [7]. Esta temperatura es significativamente más baja que la temperatura de reacción media en la síntesis industrial de metanol y por lo tanto el tiempo espacial era demasiado alto. El uso de un reactor de membrana de zeolita fue sugerido por Menéndez et al.[2], Algieri et al. [8] mostraron experimentalmente que era posible eliminar selectivamente agua y metanol de una mezcla de gases usando una membrana de zeolita [9].

El objetivo de este trabajo es estudiar experimentalmente la separación de mezclas de gas y vapor de agua¹, así como gas y vapor de agua y metanol, en condiciones que pueden ser relevantes para la síntesis de metanol a partir de CO₂ y H₂. Se ha planteado el uso de membranas zeolíticas hidrofílicas como son las membranas de mordenita (MOR) y las membranas de zeolita T. Los principales resultados a obtener serán los factores de separación de H₂O/H₂ y CH₃OH/H₂, ya que es lo que interesa para mejorar el rendimiento de la reacción y se ha comprobado en simulaciones que con un factor de separación de H₂O/H₂ del orden de 50 se lograría mejorar significativamente el rendimiento de la reacción de producción de metanol [2]. Estas estimaciones están basadas en los mejores catalizadores actuales disponibles y se han realizado para la utilización de membranas de zeolita sobre soportes cerámicos, por lo que dan una idea de los resultados que se deberían alcanzar para mejorar el rendimiento de esta reacción.

¹ Siguiendo una terminología clásica se distingue entre gases no condensables y vapores, considerando como vapores aquellas sustancias que se pueden condensar fácilmente a temperatura ambiente.

3. EXPERIMENTAL

Se va a llevar a cabo la caracterización de membranas de zeolita para su posible aplicación en reactores de membrana para síntesis de metanol. Las membranas seleccionadas son membranas de tipo T, las cuales están constituidas por una mezcla de zeolitas ERI/OFF (Figura 1), suministradas por Mitsui Zosen Machinery & Service, Inc y membranas de mordenita (MOR) (Figura 1), cedidas por la Universidad de Yamaguchi, en concreto por el laboratorio de la profesora Izumi Kumakiri.

La parte experimental se ha realizado con dos membranas de zeolita T, que han sido designadas como T-02 y T-03 respectivamente y tres membranas de zeolita MOR que han sido designadas como M-19, M-55 y M-77 respectivamente. Las membranas de zeolita T están formada por una mezcla de zeolita ERI y zeolita OFF que conforman una red de canales tridimensionales con un diámetro de poro de $0,67 \times 0,68$ nm, así como otros canales secundarios de $0,36 \times 0,51$ nm la relación sílice/alúmina de la zeolita T es de 10. La zeolita MOR es una zeolita bidimensional con dos tipos de canales, uno de $0,70 \times 0,65$ nm y otros con $0,26 \times 0,57$ nm.



Figura 1. Tipos de Zeolitas utilizadas en la fase experimental. (*Imágenes modificadas del atlas de las zeolitas*)

Todas las membranas están depositadas en la parte externa de soportes tubulares de alúmina o mullita de 10 cm de longitud y 12 mm de diámetro, Figura 2. Una vez que las membranas están montadas en el módulo experimental el área efectiva de la membrana, es decir el área a través de la cual van a permear de forma selectiva los gases, es de $18,8 \text{ cm}^2$.



Figura 2. Membrana Tubular.

3.1. PERMEACIÓN DE GASES

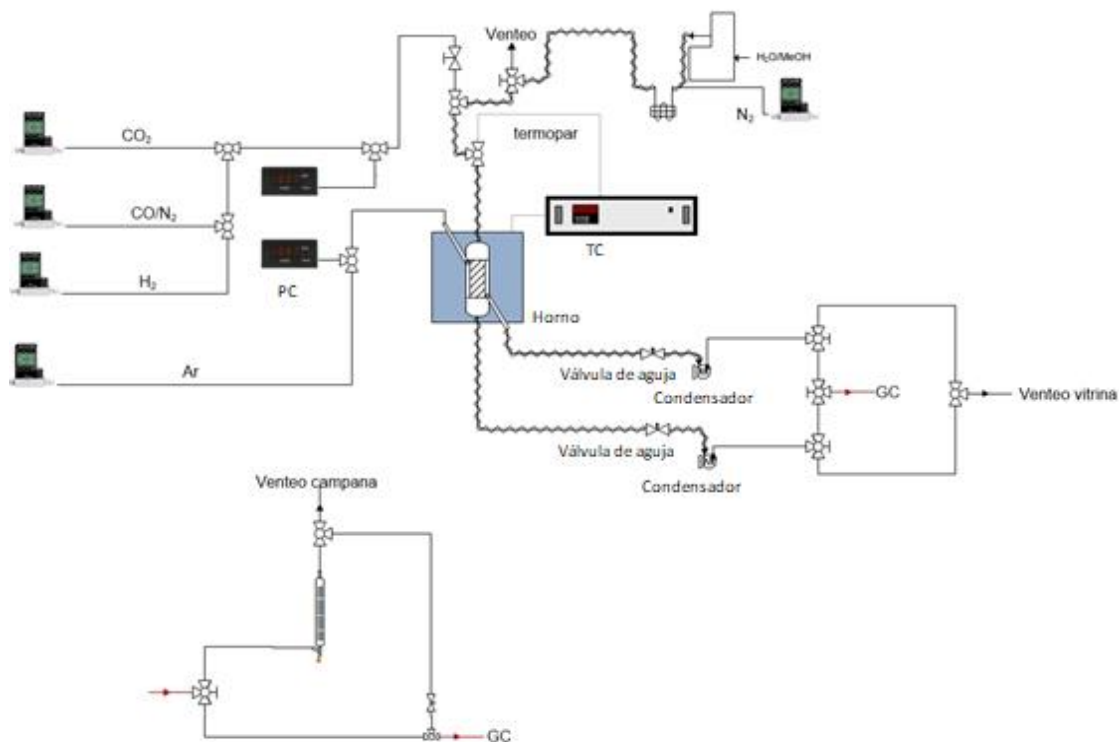


Figura 3. Planta Experimental para permeación de gases

Con el fin de estudiar el rendimiento de la membrana, o en otras palabras los factores de separación que se llegarían a alcanzar en la reacción de producción de metanol, se han llevado a cabo experimentos de permeación de gases. Para ello se ha utilizado la planta experimental mostrada en la Figura 3. La planta experimental está dividida en tres zonas, la zona de alimentación, la zona del módulo de operación y la zona de análisis.

En la zona de alimentación se introducen los gases, los cuales están constituidos por una mezcla de CO_2 , H_2 , N_2 , así como vapores condensables: H_2O y CH_3OH . En el lado del permeado se introduce Ar como gas de arrastre. Los gases alimentados al módulo se regulan con controladores de flujo másico Alicat Scientific modelos MC-100SCCM/D, mientras que los líquidos se alimentan a través de una bomba HPLC SHIMADZU LC-10AT y se calientan mediante resistencias para asegurar su completa evaporación. Los componentes se introducen en la relación en la que cabría obtenerlos en un reactor de síntesis de metanol, para obtener de esta manera información de utilidad para su posible aplicación.

En la zona del módulo de reacción se puede ver que la membrana se introduce en el interior de un módulo, el cual está dentro de un horno que permite alcanzar al sistema la temperatura de operación adecuadas para cada experimento (presión y temperatura). Se han utilizado juntas gráficas para sellar la membrana en el módulo.

Finalmente, en la zona de análisis los condensables, tanto del retenido como del permeado, se condensan en trampas frías y se pesan y se analizan al final de cada experimento utilizando un equipo FTIR (mediante una recta de calibración que se realiza previamente). Los gases que salen de los condensadores se analizan *on line* con un cromatógrafo de gases μ GC-R3000.

Conociendo la composición del permeado y del retenido, se calcula el factor de separación mediante la siguiente ecuación:

$$FS_{1/2} = \frac{(Y_1/Y_2)_{\text{Permeado}}}{(Y_1/Y_2)_{\text{Retenido}}}$$

En la ecuación mostrada el parámetro Y corresponde a la fracción molar en fase gas de cada compuesto en la fase correspondiente. Con la información proporcionada con el cromatógrafo de gases μ GC-R3000 así como con los caudales medidos para el retenido y permeado, se calcula la permeación² [10] de cada uno de los gases atendiendo a la siguiente ecuación:

$$F = \frac{J_i}{P_i^R - P_i^P} = \frac{J_i}{(y_i \cdot P_p)_{\text{Retenido}} - (y_i \cdot P_p)_{\text{Permeado}}}$$

Donde:

$P_i^R - P_i^P$: Gradiente de presión parcial entre el retenido y el permeado (Pa).

P : Presión (Pa).

y_i : Fracción molar de cada compuesto.

J : Flujo permeado por unidad de área y por unidad de espesor de la membrana ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

F : Permeación ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

Los experimentos llevados en la planta de permeación de gases para estudiar el efecto de la composición de alimentación, así como la presión y temperatura de operación pueden dividirse en:

- **Experimentos a presión atmosférica de:**
 - Gases puros y mezclas de gases.
 - Gases y vapor de agua.
 - Gases y vapores de agua y metanol.

Los experimentos a presión atmosférica se realizaron en un intervalo de temperatura entre 160 y 220 °C, pasando por las temperaturas intermedias de 180, 190 y 200 °C.

² El término permeación viene de la traducción del término *permeance* establecido por la IUPAC: “flujo que pasa a través de la membrana por unidad de fuerza impulsora”.

- **Experimentos a presión de 5 bar**, estos experimentos fueron realizados a dos temperaturas, 160 y 190 °C.

La composición de alimentación de la alimentación para los distintos experimentos realizados puede verse en Tabla 1.

Tabla 1. Caudal de cada gas en la alimentación (cm³ (STP)/min).

Experimento	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
Presión atmosférica solo gases	55	00	00	120	50	70
Presión atmosférica gases y vapor de agua	55	50	00	120	50	70
Presión atmosférica gases y vapor de agua y metanol	55	35	15,6	120	50	70
Presión 5 bar	55	50	00	120	50	70

Para estudiar la influencia del caudal de alimentación se ha llevado a cabo una serie adicional de experimentos, modificando el caudal total alimentado, manteniendo la proporción de los gases a la entrada, tal y como puede observarse en Tabla 2.

Tabla 2. Caudal de cada gas en la alimentación (cm³ (STP)/min).

Experimento	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
Caudales bajos	12,5	56,0	0	30	0	70
Caudales medios	25	112,1	0	60	0	70
Caudales altos	50	224,1	0	120	0	70

Finalmente se intentó estudiar la influencia del gas de arrastre, para ello se realizaron experimentos sin introducir gas de arrastre.

La permeación de un gas puro puede ayudar a entender mejor el mecanismo de separación a través de la membrana. Una de las clasificaciones posibles de membranas es en función del tamaño de poro³ [10]. Dependiendo del tamaño de los poros, se producirá un tipo u otro de difusión (véase el Anexo IV. En este caso, las membranas de estudio tienen una estructura microporosa, por ello se espera que posean una difusión mayoritariamente de tipo Knudsen.

En las membranas de estudio, interesa que la mayor parte del flujo sea Knudsen, ya que esto significa que la permeación se está dando a través de los poros de la estructura cristalina de la zeolita. Para determinar el flujo predominante se usa el número de Knudsen, definido como [11]:

$$Kn = \frac{\lambda}{2 \cdot r_p}$$

$$\lambda = \frac{16 \cdot \mu}{5 \cdot \pi \cdot P_{media}} \sqrt{\frac{\pi \cdot R \cdot T}{2 \cdot M}}$$

³: En función del tamaño de poro se puede diferenciar entre: macroporos (>50 nm) ; mesoporos (entre 2 y 50 nm) ; microporos (<2 nm).

$$P_{media} = P_{amb} + \frac{\Delta P}{2}$$

Donde:

λ : recorrido libre medio de la molécula⁴ (m).

r_p : radio de poro (m).

μ : viscosidad del gas (Pa s).

P: presión total (Pa).

T: temperatura (K).

M: peso molecular (kg/mol).

R: constante de los gases (J/mol K).

Sin embargo, también se produce flujo laminar a través de las membranas. Una mayor contribución de flujo laminar significaría que mayor cantidad de flujo pasa a través de los defectos de la misma.

Para cuantificar la contribución de flujo laminar y flujo Knudsen a través de la membrana se representan datos de permeación, frente a la presión media, que es la media de la presión en el retenido y en el permeado. De la recta obtenida, la pendiente se deberá a la contribución del flujo laminar, y la ordenada en el origen a la difusión Knudsen tal y como se muestra la Figura 4.

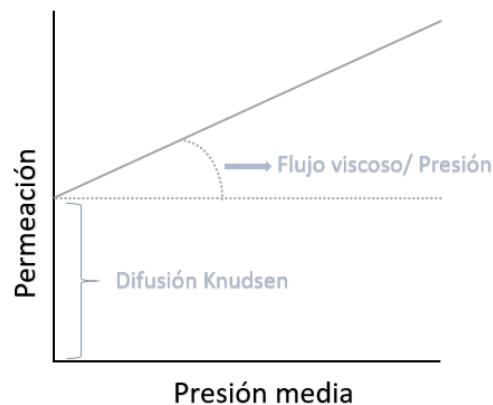


Figura 4. Representación gráfica de la contribución laminar y la contribución Knudsen en la gráfica de permeación frente a la presión media.

⁴ Recorrido libre de una molécula es la distancia que una molécula recorre entre dos choques sucesivos con otras moléculas de gas.

3.2. PERMPOROMETRÍA

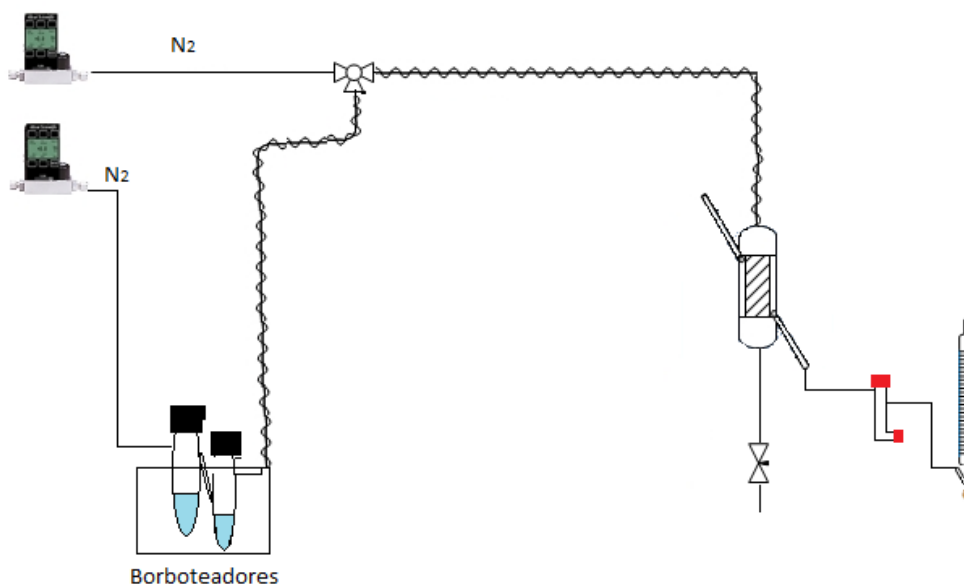


Figura 5. Planta experimental para permoporometría.

La Figura 5 muestra un diagrama simplificado de la planta experimental diseñada para medir la distribución de tamaño de poros mediante la técnica de permoporometría (Anexo II). El modo de operación consiste en pasar un caudal de gas no condensable y un vapor condensable y medir el caudal permeado con distintas presiones parciales de vapor en la alimentación [12]. En el presente estudio se han escogido nitrógeno y agua respectivamente, y se ha trabajado a temperatura ambiente, ya que según Sawamura et al. [3] utilizando agua como vapor condensable se pueden detectar tamaños de poro por debajo de un nanómetro. En la Figura 5 pueden diferenciarse tres zonas de operación, la zona de alimentación, la zona del módulo y la zona de análisis.

En la zona de alimentación se ha empleado un caudal total de gas de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ de gas, parte del cual se pasa por una serie de borboteadores de agua para saturar la corriente. Ambas corrientes se unen a la entrada del módulo. El flujo de gas nitrógeno a la entrada se controla por medidores de flujo másico Alicant scientific modelos MC-500SCCM/D y MC-100SCCM/D. El nitrógeno se satura en agua al pasar por los borboteadores, por lo que el caudal de agua alimentado al sistema es el correspondiente a la saturación de esa corriente a una temperatura de líquido de 28°C . Para variar la presión parcial de agua que se alimenta, se modifica la fracción del caudal gas que pasa por los borboteadores.

El módulo opera a temperatura ambiente. En él se encuentra la membrana sellada con juntas Thermogreen LB-2. El área efectiva de la membrana a través de la cual permea el nitrógeno es de $18,8 \text{ cm}^2$, se mantiene una diferencia de presión entre la alimentación y el permeado. La presión en el lado de la alimentación se mantuvo en 1,3 bar mediante una válvula de aguja, el permeado estaba a presión atmosférica.

En la zona de análisis se mide el caudal de gas que permea a través de la membrana con un medidor de flujo de burbuja. Midiendo la permeabilidad del gas no condensable en función de la presión relativa, P/P_s , es posible estimar la distribución del tamaño del poro, mediante la ecuación de Kelvin (Anexo II). Aplicando este método se está midiendo la distribución de tamaños solamente de los poros activos en la permeación del gas, los poros cerrados están excluidos. Por lo tanto, permporometría se considera un método capaz de determinar con precisión la distribución de tamaño de poro activo en membranas [13] a diferencia de otros métodos utilizados habitualmente para estudiar la estructura porosa de materiales, como la porosimetría de mercurio o la adsorción de nitrógeno.

Los experimentos llevados a cabo en esta planta han barrido actividades (P/P_s) desde 0 hasta 0,85.

4. CARACTERIZACIÓN

En el apartado de caracterización se detallan por un lado resultados de permeación de gas nitrógeno y, por otro lado, también pueden observarse los resultados correspondientes a permporometría. En los resultados de permeación de nitrógeno se pretende observar la contribución de flujo que pasa a través de los defectos. En permporometría se establecerá una relación entre el tamaño de poro con el flujo que permea a través de la membrana, este experimento da también información acerca del tamaño de poros de la membrana.

4.1. PERMEACIÓN DE NITRÓGENO

4.1.1. Contribución Laminar y Knudsen para membranas MOR

Las membranas de mordenita suministradas por la profesora Izumi Kumakiri, se habían caracterizado con experimentos de pervaporación a 75 °C, utilizando alimentaciones líquidas de 90% etanol y 10% agua. Los resultados mostraban un flujo de $1,27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ y un FS etanol/agua de 93,5 para la membrana M-77.

Realizando el cálculo de Kn teórico, suponiendo que únicamente permea gas a través de los poros de la estructura cristalográfica de la zeolita, se obtiene:

Tabla 3. Cálculo de los valores Kn teóricos para membrana de mordenita a diferentes temperaturas

	N_2 (T_{amb})	N_2 ($T_{160} \text{ °C}$)
Λ	64,6	101,6
Kn teórico	95,0	149,0

Como se puede apreciar, los resultados teóricos que se muestran en Tabla 3 aparecen valores de Knudsen $\gg 1$ ⁵, por lo que cabría esperar una difusión en la que prácticamente se puede hablar de contribución Knudsen despreciando de esta manera

⁵ Si $\text{Kn} \ll 1$ entonces la difusión es ordinaria, si $\text{Kn} \gg 1$ entonces la difusión es de tipo Knudsen.[10].

la contribución laminar. Sin embargo, al realizar los experimentos de permeación de un gas simple, en concreto de nitrógeno, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 6:

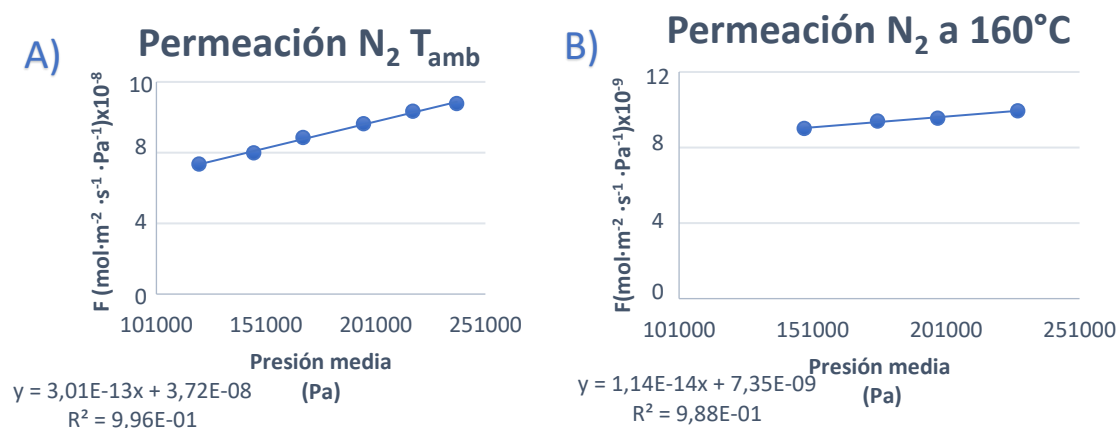


Figura 6. Recta de permeación de nitrógeno frente a presión media para membrana de mordenita (M-19) a temperatura ambiente (A)) y a 160 °C(B)).

En la Figura 6 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** aparece representada la recta de permeación de nitrógeno frente a la presión media para los experimentos llevados a cabo tanto a temperatura ambiente como a 160 °C. A partir de esta gráfica se calcula la contribución al flujo total de la difusión de flujo Knudsen y la difusión de flujo laminar tal y como se ha mencionado anteriormente, de tal manera que se obtienen los resultados que aparecen en la Tabla 4.

Tabla 4. Tabla de contribución laminar y Knudsen para membrana de mordenita a temperatura ambiente y a 160 °C.

	N ₂ (T _{amb})	N ₂ (T160 °C)
D. Laminar	3,05E-08	1,16E-09
D.Knudsen	3,72E-08	7,35E-09
% de contribución Knudsen	55%	86%

En la Tabla 4, se ve como el 55% de la permeación a través de la membrana corresponde a la contribución Knudsen para membranas de mordenita a temperatura ambiente, pero que al aumentar la temperatura de operación también aumenta la contribución de flujo Knudsen. Sin embargo, se observa cierta contribución en ambos experimentos producida por la difusión a través de los defectos.

4.1.2. Comparación de las contribuciones laminar y Knudsen para membranas MOR antes y después de la fase experimental

Tras haber realizado experimentos de permeación de gases, donde se calentó la membrana hasta 240 °C, se repitió el experimento de permeación de nitrógeno a 160

°C. Los resultados se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Figura 7.

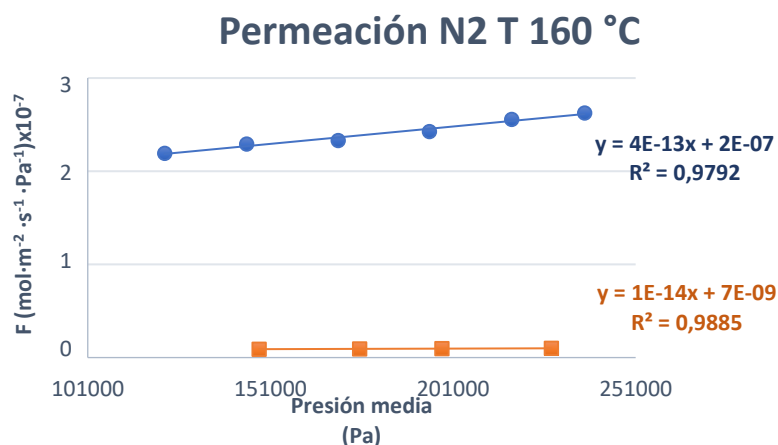


Figura 7. Recta de permeación de nitrógeno frente a presión media para membrana de mordenita (M-19) a temperatura de 160 °C antes y después de haber realizado permeación de gases. Los círculos (○) corresponden al experimento inicial de permeación de gas puro nitrógeno, previo a los experimentos de permeación de gases a distintas temperaturas. Los cuadrados (□) corresponden al experimento de permeación de gas puro nitrógeno posterior a los experimentos de permeación de mezclas de gases a distintas temperaturas.

Se observa en la Tabla 5 un aumento de la permeación a través de la membrana, que sugiere que esta ha sufrido daños durante la etapa experimental. Para comprobarlo se han calculado las contribuciones laminar y Knudsen (a una presión media de 100 kPa) para el nuevo experimento y se han comparado con el antiguo, tal y como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Tabla de contribución laminar y Knudsen para membrana de mordenita a temperatura de 160 °C antes y después de haber realizado experimentos de permeación de gases.

	Antes	Después
D.Laminar	1,16E-09	6,74E-08
D.Knudsen	7,35E-09	1,73E-07
% de contribución Knudsen	86%	72%

Los resultados de la Tabla 5 confirman que se ha producido una disminución de la contribución Knudsen entre el primer y el segundo experimento de permeación de nitrógeno, debido a efectos causados probablemente por el calentamiento de la membrana en los ensayos de permeación de gases a varias temperaturas.

4.1.3. Contribución Laminar y Knudsen para membranas de zeolita T

El resultado del cálculo del Kn teórico, suponiendo que únicamente permea gas a través de los poros de la zeolita, se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Cálculo de los valores Kn teóricos para membrana de Zeolita T.

	N ₂ (T _{amb})
Λ	64,6
Kn teórico	95,0

Esto indica que si sólo hubiera permeación a través de los poros de la estructura cristalográfica de la zeolita no habría componente laminar. Experimentalmente se obtiene la siguiente gráfica:

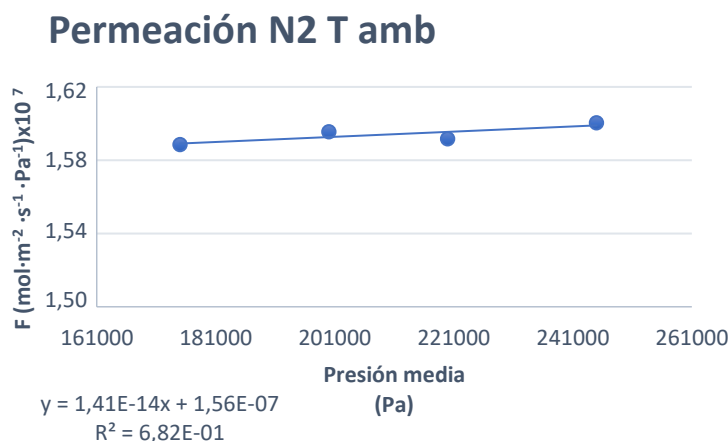


Figura 8. Recta de permeación de nitrógeno frente a presión media para membrana de zeolita T (T-02) a temperatura ambiente.

En la Figura 8 se puede apreciar como la representación de la permeación de nitrógeno frente a la presión media para la zeolita T presenta valores de permeación menores, aunque del mismo orden, que los obtenidos para la membrana de zeolita MOR a la misma temperatura (Figura 6). Sin embargo, lo más destacable es que la recta obtenida tiene una pendiente significativamente menor que la obtenida con las membranas de zeolita MOR. Estos resultados de permeación indican que el flujo que va a darse a través de la membrana será fundamentalmente flujo Knudsen. La cuantificación de la contribución de cada uno de los flujos (laminar y Knudsen) se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Tabla de contribución laminar y Knudsen para membrana de zeolita T a temperatura ambiente.

	N2 (Tamb)
D. Laminar	2,63E-09
D.Knudsen	1,84E-07
% de contribución Knudsen	99%

Los resultados de la Tabla 7, muestran que se tiene un flujo prácticamente Knudsen, es decir, con poca contribución a través de defectos intercristalinos.

4.2. PERMPOROMETRÍA

Se ha demostrado que la permoporometría es una técnica eficaz para la evaluación de la calidad de las membranas de zeolita [12], ya que permite obtener la distribución de tamaños de poro nanométricos (Anexo II).

Las mediciones de permoporometría se realizan para las membranas de zeolita T-02 y T-03, las cuales poseen diferentes tamaños de defectos, según las observaciones realizadas en la disminución de los factores de separación tras haber realizado los experimentos de permeación de gases.

Se realizan experimentos de permeación utilizando gas N_2 , como gas no condensable y vapor de agua como gas condensable para poder comprobar el orden de los defectos presentes en la membrana.

El procedimiento experimental se basa en alimentar cierto caudal de nitrógeno por una serie de borboteadores que contienen agua destilada a una temperatura de 28 °C y así saturar esa corriente. Posteriormente la corriente saturada en agua se junta con otra corriente de nitrógeno “seca”, de esta manera se controla así la actividad de vapor de agua (P/P_s) en la corriente que se alimentaba al módulo. Una vez fijada una actividad se espera hasta que el sistema se estabiliza y se mide la permeación de nitrógeno a través de la membrana. El rango de actividades probadas para la membrana T-03 está comprendido entre 0 y 0,85.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**A) representa la permeación de nitrógeno adimensional (es decir, normalizadas por la permeación de nitrógeno puro), en función de P/P_s . El diámetro de Kelvin se puede calcular directamente a partir de P/P_s , tal y como puede verse en la figura 9 B).

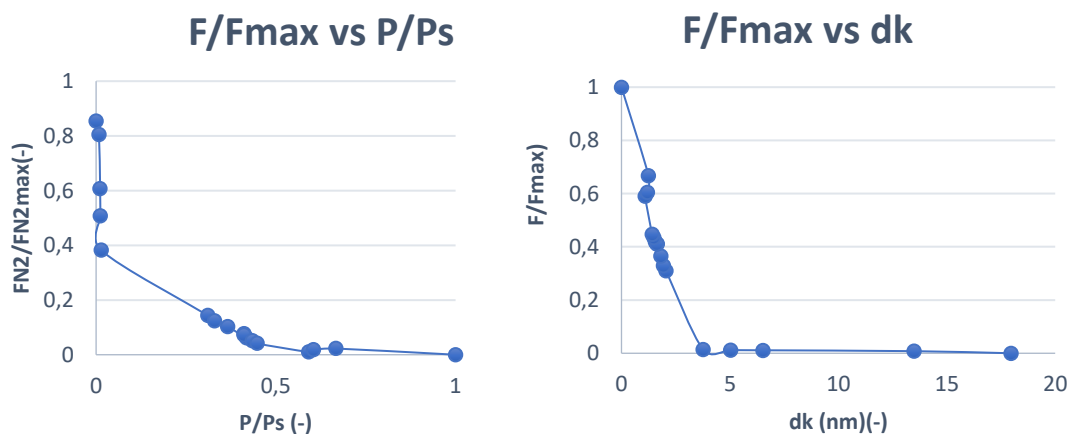


Figura 9. Permporometría con nitrógeno para membrana T-03.

Como se observa en la figura, la permeación de nitrógeno disminuyó drásticamente con el cambio de presión de vapor en la corriente de alimentación. La forma de esta

curva es indicativa de que los defectos de la membrana son de tamaño nanométrico [12].

En la Figura 9 también se representa la permeación relativa en función del diámetro de poro, que se calculó a partir de la ecuación de Kelvin (Anexo II) aplicando la corrección del espesor de la capa adsorbida que está íntimamente relacionada con la actividad alimentada al módulo.

$$d_p = d_k + 2t$$

El límite de la membrana T-03 se alcanza para una actividad de 0,85. Esto quiere decir que para una P/P_s de 0,85 la totalidad de los poros activos de la membrana están completamente bloqueados por el agua condensada. Por lo tanto, se puede establecer que el tamaño máximo de los poros activos para la membrana T-03 es de 18 nm. También se observa que el 69% del flujo de nitrógeno es a través de poros de menos de 2 nm. Hay que recordar que estos defectos aparecen en la membrana después de haber sido calentada a temperaturas relativamente altas (por encima de los 200 °C).

El mismo proceso experimental fue realizado sobre la membrana T-02, membrana que parecía estar menos dañada según los experimentos de permeación de gases. El resultado de realizar los experimentos de permporometría fue que no se pudo medir ningún dato de permeación para las actividades probadas (entre 0,6 y 0,01). Esto es indicativo de que la membrana no poseía defectos mayores que los menores medidos con los experimentos de permporometría, que corresponden a un tamaño de poro de 1,09 nm. No obstante, hay que señalar que la extrapolación de la ecuación de Kelvin no es totalmente rigurosa para diámetros de poro inferiores a 2 nm [9].

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se pasa a la discusión de los resultados experimentales obtenidos para las membranas de estudio. Los resultados presentados en este apartado corresponden a permeación, que es la manera más fundamental de caracterizar una membrana. Se llevarán a cabo pruebas experimentales de permeación de mezclas de gases y vapores condensables⁶.

En el presente apartado se discutirán los resultados obtenidos en los experimentos de permeación de mezclas de gases para las distintas membranas (zeolita T y MOR), en función de cada uno de los efectos estudiados. Se va a dividir la presentación de los resultados en cuatro secciones: el efecto de la temperatura, de la presión parcial de los vapores alimentados, del caudal total de alimentación y del caudal de gas de arrastre. El efecto de la presión se encuentra explicado en el Anexo IIV, debido a que la

membrana de estudio ya estaba algo dañada cuando se llevaron a cabo estos experimentos.

El trabajar con membranas zeolíticas hidrofílicas con corrientes húmedas tiene un gran atractivo, ya que se espera que se produzca condensación capilar del agua en los poros de la membrana, inhibiendo la difusión de los componentes que no llegan a condensar en los poros. Esto daría lugar a altos factores de separación, véase Anexo III. En el presente apartado se van a detallar resultados de permeación y factor de separación; los resultados de selectividad y flujo se hallan en el Anexo V.

5.1.1. Efecto de la temperatura

MEMBRANAS DE MORDENITA

Los primeros experimentos realizados consistieron en permeación de gases (sin vapores) con las membranas de mordenita M-19. Los caudales de cada gas en la alimentación fueron los indicados en la Tabla 8.

Tabla 8. Caudales de alimentación para experimentación solo gases con membrana M-19

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
caudal cm ³ (STP)/min	55	0,00	0,00	120	50	70

Los efectos de la temperatura sobre el flujo y el factor de separación para permeación de gases no condensables puede observarse en la Figura 10.

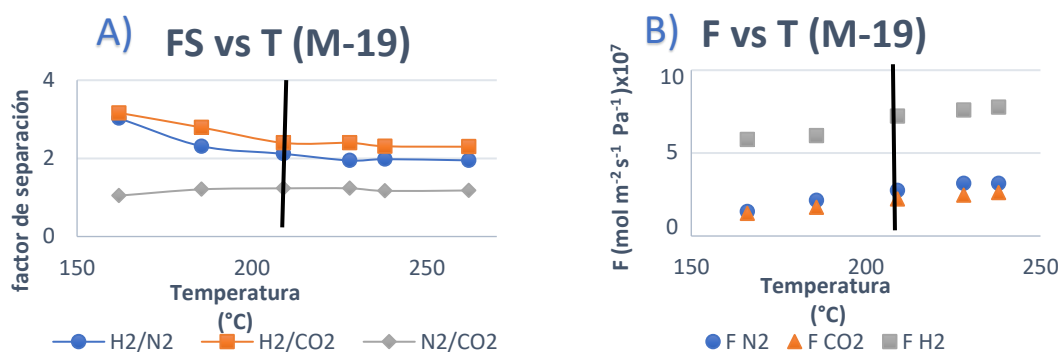


Figura 10. Permeación y factores de separación obtenidos para experimentos de gases no condensables con membranas de mordenita M-19. Siendo A) factor de separación para distintas temperaturas y B) Permeación de gases para distintas temperaturas.

En la Figura 10A) se puede observar que al aumentar la temperatura el factor de separación disminuye y en la Figura 10B) la permeación aumenta de manera similar para todos los compuestos estudiados hasta alcanzar la temperatura de 200 °C. Una vez alcanzada esta temperatura parece llegar a una estabilización tanto para el factor de separación como la permeación de todos los compuestos a excepción de la

permeación de hidrógeno. También cabe destacar que el mayor factor de separación se obtiene para los pares de hidrógeno con otros gases, sin embargo, este no llega a superar un factor de separación de 3 para la temperatura más baja estudiada. Esto se corresponde aproximadamente con un flujo tipo Knudsen, en el que la permeación de cada gas es proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular.

Tabla 9. Condiciones de alimentación experimento permeación de gases y vapor de agua.

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
caudal cm ³ (STP)/min	55	50	0,00	120	50	70

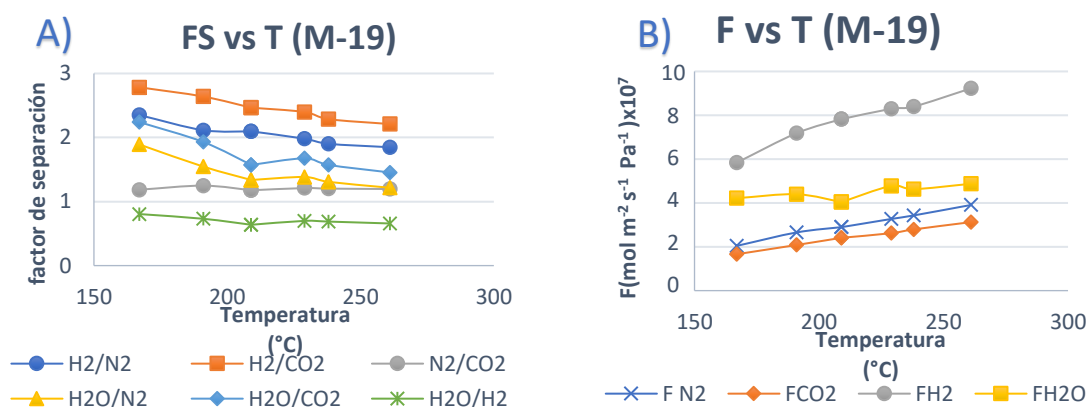


Figura 11. Resultados experimentales para experimentos de permeación de gases con agua utilizando la membrana M-19.

Continuando la parte experimental con la membrana M-19, se realizaron experimentos incorporando agua a la alimentación (experimentos de permeación de gases con agua) cuyos resultados experimentales pueden verse en la Figura 11. Al igual que en el caso de solo gases, se observa una disminución en el factor de separación al aumentar la temperatura. El flujo de agua que permea a través de la membrana es aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas estudiadas. También cabe destacar que para los experimentos realizados con esta membrana el factor de separación máximo fue de en torno a 3 para H₂/CO₂ para la temperatura más baja, algo análogo a lo obtenido introduciendo únicamente gases en la alimentación. El factor de separación H₂O/H₂ fue de 0,8. Por tanto, con esta membrana el flujo de agua era inferior al de hidrógeno, por lo que no se conseguía el objetivo buscado de separar selectivamente agua.

Una comparación más detallada entre la permeación de solo gases y mezclas de gases con vapor de agua con la membrana M-19 puede verse en el Anexo V. Experimentos realizados de permeación con nitrógeno anteriores y posteriores a los experimentos de permeación de gases y gases y agua con la membrana M-19, parecen sugerir la aparición de microgrietas o fisuras en las membranas para condiciones experimentales a temperatura en ausencia de agua. Confirmando estos hechos la profesora Izumi

Kumakiri tal como se muestra en la Figura 12. Imágenes SEM cedidas por el laboratorio de la profesora Izumi Kumakiri para una membrana ZSM-5. una vez finalizados los

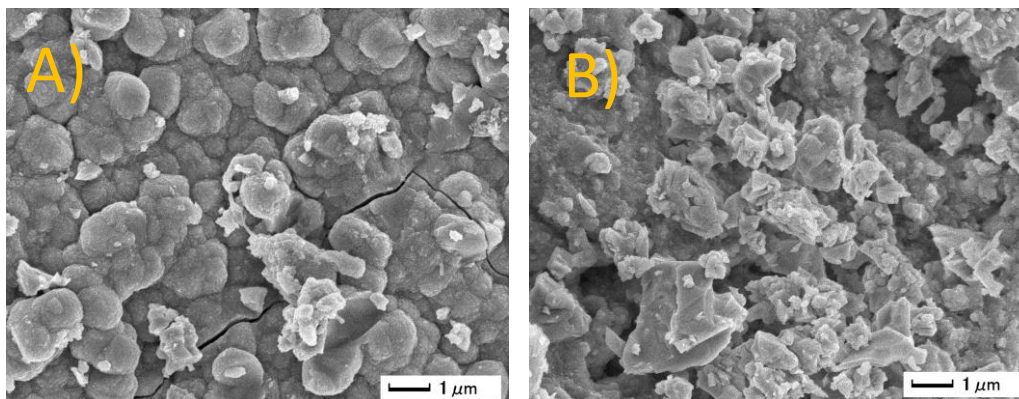


Figura 12. Imágenes SEM cedidas por el laboratorio de la profesora Izumi Kumakiri para una membrana ZSM-5.

experimentos de permeación de gases.

En la Figura 12A) se observa la aparición de microgrietas en la superficie de la membrana. En la Figura 12B) se observa que la morfología de algunas partes de la membrana ha cambiado, como se puede ver algunos cristales muestran puntas afiladas. Cabe destacar que en las pruebas de XRD realizadas por la profesora Izumi Kumakiri no se observó ninguna impureza.

Por consiguiente, para evitar daños a la membrana por calentarla en ausencia de vapor de agua, se realizaron directamente experimentos de permeación de gases con agua con una nueva membrana de mordenita sin haber realizado experimentos de permeación de gases previos, y posteriormente se compararon con experimentos de permeación de solo gases.

Los resultados experimentales para la membrana M-55 se muestran en las tablas Tabla 10 Y Tabla 11 . Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos, un primer experimento introduciendo vapor de agua en la alimentación, un segundo experimento de permeación de solo gases. El tercer experimento fue igual al primero. Todos los experimentos se llevaron a cabo a la misma temperatura de 150°C.

Tabla 10. Permeación de cada gas en una membrana de mordenita (M-55).

Temperatura	F (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)			
	F N ₂	F CO ₂	F H ₂	F H ₂ O
150	3,97E-08	3,28E-08	8,68E-08	2,05E-07
150	7,41E-08	7,18E-08	2,65E-07	
150	6,26E-08	4,69E-08	1,43E-07	1,89E-07

Los resultados observados en la Tabla 10 muestran permeaciones de en torno a 10^{-8} , que son significativamente más bajas que las obtenidas para la membrana M-19 (permeaciones del orden de 10^{-7}). La disminución de la permeación indica un menor número de defectos a través de la membrana. También se observa un aumento de permeación de todos los gases en los experimentos de permeación de gases con agua. Estos resultados parecen sugerir que el realizar experimentos de permeación de solo gases, sin introducir agua en la alimentación favorece la aparición de fisuras.

Tabla 11. Factores de separación en una membrana de mordenita (M-55).

Temperatura	FS (-)					
	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
150	2,06	2,52	1,23	4,49	5,50	2,18
150	3,17	3,29	1,04			
150	2,15	2,83	1,32	2,78	3,66	1,29

Como la Tabla 11 muestra también se obtiene una mejoría en el factor de separación, ya que aumenta el factor de separación H₂O/H₂ de 0,8 a 4,49. Esto supone un aumento significativo, aunque siga siendo un factor de separación demasiado bajo para obtener buenos rendimientos en la reacción de síntesis de metanol. Por otra parte, los factores de separación de gases permanentes entre si son similares a los obtenidos con la membrana anterior, y similares a lo que correspondería a flujo Knudsen.

MEMBRANAS DE ZEOLITA T

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre a la zeolita T, se han realizado experimentos de permeación de gases con agua, comenzando con la membrana de zeolita T-02. Durante la puesta en marcha de la planta se introducía agua para evitar que se estropeará la membrana al estar seca durante el calentamiento hasta la temperatura de operación, algo que parecía favorecía la aparición de fisuras al trabajar con la membrana anterior. Las condiciones de alimentación aparecen en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de alimentación experimento de permeación de gases y vapor de agua.

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
caudal cm ³ (STP)/min	55	50	0,00	120	50	70

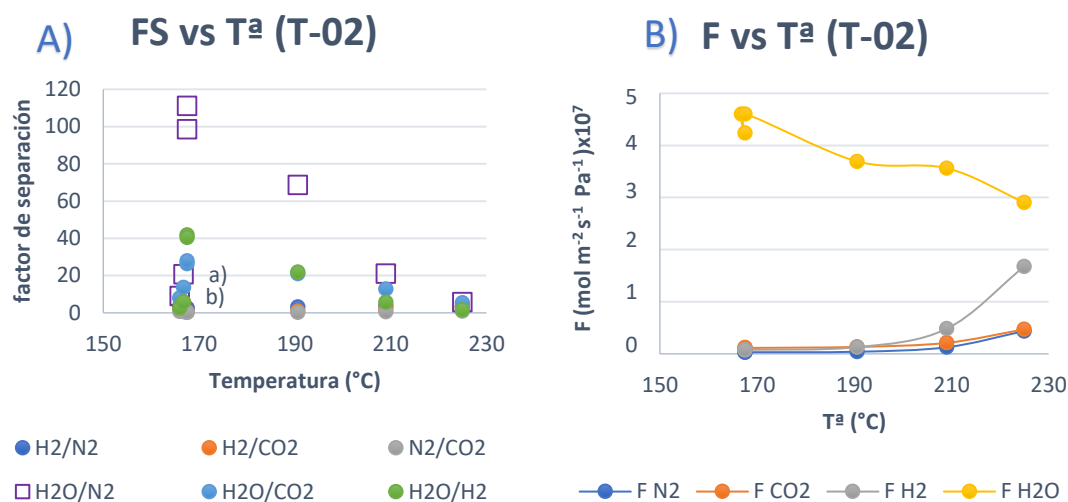


Figura 13. Factor de separación y permeación frente a la temperatura para membrana T-02. a) Experimento realizado tras haber alcanzado los 210 °C, b) Experimento realizado tras haber alcanzado los 225 °C.

En la Figura 13 se puede ver que se alcanzan altos factores de separación, llegando incluso a factores de separación H₂O/N₂ por encima de 100 para 160 °C o incluso cercanos a 50 en lo que respecta al factor de separación H₂O/H₂. Estos factores de separación son muy superiores a los obtenidos en las mismas condiciones con la membrana T-01, experimentos realizados de forma previa por el grupo CREG. Los experimentos que se comparan en la Tabla 13 se hicieron bajo las mismas condiciones experimentales (permeación de gases con agua a 160 °C), con la diferencia que con la membrana T-01 se habían llevado a cabo experimentos de permeación de gases previos a la experimentación de gases con agua y con la membrana T-02 se comenzó la experimentación directamente con permeación de gases con agua.

Tabla 13. Comparación factores de separación permeación de gases con agua a 160 °C para membranas T-01 y T-02. La membrana T-01 es una membrana previa no analizada en este trabajo.

Permeación de gases con agua 160 °C						
Membrana	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
T-01 (Previa)	3,57	1,82	0,51	22,65	11,55	6,35
T-02	2,66	0,63	0,24	111,18	26,38	41,84

Cabe destacar en los resultados obtenidos en Tabla 13 que se han alcanzado factores de separación muy interesantes con la zeolita T. Tal como se ha mencionado se obtenían mejoras en el rendimiento de la reacción a metanol, en simulaciones matemáticas, cuando el factor de separación H₂O/H₂ estaba en torno a 50 [2].

Otro aspecto interesante en la Figura 13 es que se observa una primera perdida en los factores de separación (puntos marcados como (a)) tras realizar de nuevo el experimento a 160 °C tras haber realizado el experimento a 210 °C. Se observa un descenso de los factores de separación H₂O/N₂ de 111,18 a 13,65. Este experimento se

repitió para confirmar que era reproducible, dando factores de separación similares. Ello confirma que el experimento era reproducible y que no se favorecía la formación de fisuras a 160 °C. Posteriormente se incrementó la temperatura hasta 225 °C para comprobar si al volver a subir la temperatura se formaban fisuras. Tras ello se volvió a realizar de nuevo el experimento a 160 °C, apreciando un nuevo descenso en los factores de separación. Esto corresponde a los puntos marcados como (b)) en la figura 13, donde el factor de separación H_2O/N_2 había descendido hasta 5,88. Con esto se puede concluir que el trabajar a temperaturas superiores a 190 °C favorece la aparición de fisuras en las membranas de zeolita. Estos resultados concuerdan con lo observado por Sawamura et al. [10], quienes han observado comportamientos similares para las membranas de mordenita. Sugieren que la aparición de las fisuras en las membranas de mordenita en ausencia de agua puede ser debidas al encogimiento de los cristales al producirse la desorción de agua. Además las observaciones experimentales previas con las zeolitas M-19, M-55 y la comparación de los resultados obtenidos con las zeolitas T-01 y T-02, sugieren que la formación de fisuras puede ser prevenida utilizando vapor de agua, aumentando de esta manera la estabilidad térmica de la mordenita.

Una vez realizados los experimentos de permeación de gases con agua con la membrana T-02, se quería estudiar que efecto tenía una mezcla de metanol y agua en la alimentación, así como su dependencia con la temperatura. Los caudales alimentados de cada sustancia se indican en la Tabla 14. La relación molar metanol/agua corresponde a una mezcla líquida con un 50% de cada compuesto en peso.

Tabla 14. Alimentación para experimentos de permeación de gases y mezcla de vapores de agua y metanol.

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
caudal cm ³ (STP)/min	55	35	16	120	50	70

T-02 permeación de gases

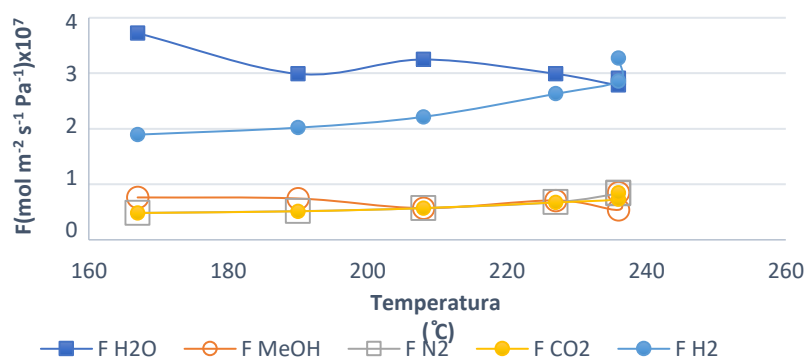


Figura 14. Permeación de gases y mezcla de vapor-agua al 50% con membrana T-02.

En la Figura 14 se pueden observar los resultados experimentales para la permeación de los diferentes compuestos alimentados. Se puede observar que pese a alimentar metanol y agua al 50% (en peso) se produce mayor permeación a través de la membrana de agua que de metanol. Sin embargo, se observa que un aumento de la temperatura hace que disminuya el factor de separación, como se va a explicar más en detalle a continuación.

Tras los experimentos a varias temperaturas mostrados en la figura 14, se repitió el primer experimento a 166 °C, para comprobar así la reproducibilidad de los resultados. Aunque se recuperó algo del factor de separación inicial, no se logró alcanzar los valores originales (Tabla 15). De aquí se puede deducir que los FS para temperaturas altas son una suma de dos contribuciones, por un lado, un flujo selectivo a través de la capa de zeolita, y por otro lado un flujo no selectivo en los defectos producidos por el aumento de la temperatura.

Tabla 15. Factores de separación de permeación de gases con vapor de agua-metanol al 50%, comparación de experimentos a 166 °C.

Experimento	H ₂ O/H ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/MeOH
Exp 1 (166°C)	1,9	6,6	3,7
Exp 6 (166°C)	1,4	4,3	2,95

En la Tabla 16 aparece una comparación de los experimentos realizados a 166 °C y 210 °C. Los FS a 166 °C coinciden con los FS a 210 °C después de haber realizado experimentos previos a 235 °C. Este hecho puede ser indicativo de la aparición de fisuras en la membrana, debidas a operar a temperaturas superiores a 190 °C. La aparición de defectos se corrobora con el hecho de que aumenta en 3 cm³/min el caudal del permeado, lo que supone un orden de en torno al 9% del caudal total que permeaba a través de la membrana.

Tabla 16. Factores de separación de permeación de gases con vapor de agua-metanol al 50%, comparación de experimentos a 160-210 °C.

Factor separación	H ₂ O/H ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/MeOH
Exp 6 (166°C)	1,4	4,3	2,95
Exp 3 (210°C)	1,4	4,8	4,6

Al realizar un experimento a 220 °C se observó que el porcentaje de los gases en el permeado iba aumentando a medida que aumentaba el tiempo experimental, tal como se muestra en la Tabla 17. Esto deja patente una aparición de fisuras con el tiempo al operar a esa temperatura, confirmando el hecho de que las membranas de zeolita T son sensibles a trabajar a altas temperaturas.

Tabla 17. Efecto de la temperatura sobre el flujo a través de la membrana con el tiempo operando a temperaturas de 220 °C.

Tiempo (min)	H ₂ (%)	Permeado CO ₂ (%)	N ₂ (%)	Tiempo (min)	H ₂ (%)	Retenido CO ₂ (%)	N ₂ (%)
140	16,23	2,49	2,17	00	48,69	24,20	22,30
160	17,71	2,47	2,59	20	48,76	24,38	22,46
190	17,97	2,50	2,59	50	48,90	24,45	22,51
220	18,99	2,70	2,74	100	48,70	24,38	22,36
250	19,28	2,76	2,83	310	48,63	24,20	22,30

5.1.2. Efecto de presión parcial de agua y metanol alimentados

La influencia de la presión de agua y metanol alimentado sobre la permeación de las membranas se ha estudiado con membranas de zeolita T, en concreto con la membrana T-03.

El procedimiento experimental seguido para la membrana T-03 ha consistido en mantener el caudal de gas de alimentación constante, cambiando la composición de los vapores alimentados. Los porcentajes de vapores utilizados son 26% de vapor de agua-metanol, a partir de una alimentación líquida a partir de una mezcla agua-metanol al 50% en peso, 18% de la misma mezcla que el caso anterior al 50% y por último 18% de vapor de agua. Los gases alimentados incluyen hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono. Los caudales exactos de la alimentación se muestran en la Tabla 18. Durante los experimentos se alimentó la misma cantidad de gas de arrastre en el lado del permeado, 70 cm³ (STP) /min de Ar. Este estudio se ha realizado para distintas temperaturas, entre 150 °C y 225 °C.

Tabla 18. Alimentación para experimentos de permeación de gases y vapores de mezcla de agua-metanol.

Alimentación	Caudal cm ³ (STP)/min						
Mezcla de vapores	Gases	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
26% de mezcla líquida de MeOH-H ₂ O (1:1)		55	56	25	120	50	70
18% de mezcla líquida de MeOH-H ₂ O (1:1)		55	35	16	120	50	70
18% de agua pura		55	50	0	120	50	70

Los resultados experimentales se muestran en la Figura 15 y en la Tabla 19.

En la Figura 15 aparecen las permeaciones (Figura 15 A), C), E)) y los flujos (Figura 15 B), D), F)) de diferentes compuestos a varias temperaturas.

Atendiendo a la figura 15A) y 15B), se observa que un cambio en la presión parcial de agua no varía el flujo que permea a través de la membrana, tal como queda reflejado en la figura 15B).

Pese a que el flujo de agua a través de la membrana no parece tener ninguna tendencia en el intervalo de temperaturas estudiado, sí parece observarse una tendencia en los flujos de metanol (Figura 15D)) y en los flujos de gases (Figura 15F)). En la figura 15D) queda patente que a medida que aumenta la temperatura el flujo de metanol disminuye, no obstante, la figura 15F) muestra la tendencia opuesta para el

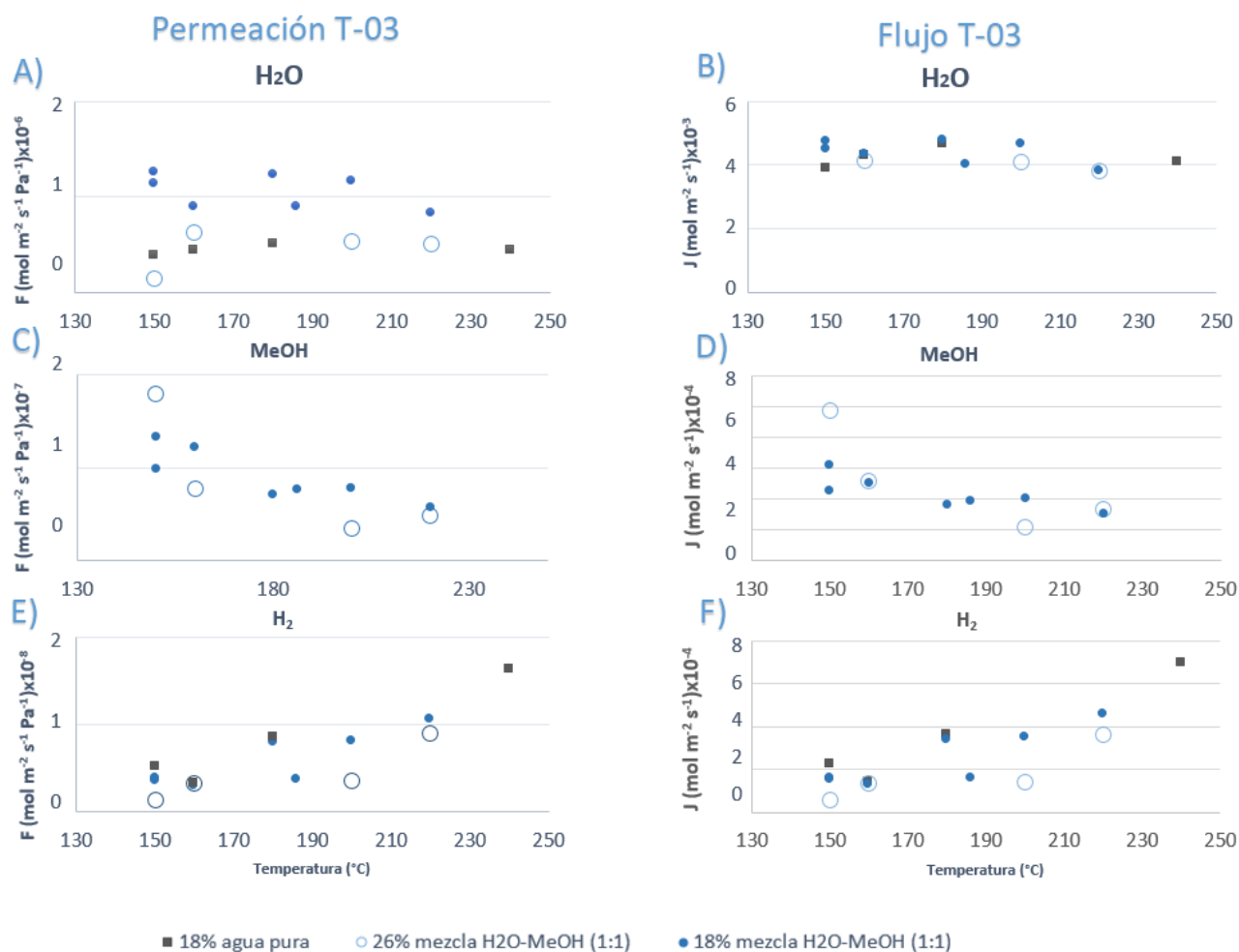


Figura 15. Permeación (A), C), E) y flujo (B), D), F) con distintas presiones parciales de vapores, en función de la temperatura para membrana T-03.

hidrógeno, a medida que aumenta la temperatura aumenta el flujo de hidrógeno (lo mismo sucede con el resto de los gases). La variación de la presión parcial de los

vapores alimentados no parece tener efecto en el flujo de agua que permea a través de la membrana. Sí que se observa una tendencia de la variación de los flujos con la temperatura. La presión parcial de agua o metanol alimentada no parece afectar a la permeación del resto de los compuestos, ya que los resultados experimentales parecen superponerse para todas las presiones parciales probadas en el intervalo de temperaturas estudiado. El resto de los resultados experimentales puede verse en el Anexo V.

También es interesante observar el efecto de la alimentación sobre los factores de separación para una misma temperatura, que se presenta en la Tabla 19.

Tabla 19. Factores de separación obtenidos para diferentes cantidades de gas-vapor alimentados manteniendo el caudal total de gas alimentado de 225 cm³ (STP)/min para una temperatura de 145 °C.

T (°C)	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂	MeOH/N ₂	MeOH/CO ₂	MeOH/H ₂	MeOH/H ₂ O
Experimentos MeOH-H ₂ O (26,5 % mezcla líquida)										
144	1,49	0,76	0,51	193,88	98,51	130,33	30,98	15,74	20,83	0,16
Experimentos MeOH-H ₂ O (18 % mezcla líquida)										
147	1,74	0,49	0,28	263,65	73,95	151,58	55,50	15,57	31,91	0,21
145	1,75	0,75	0,43	246,65	106,11	141,13	42,63	18,34	24,39	0,17
144	1,44	0,65	0,45	215,24	96,78	149,30	58,48	26,30	40,57	0,27
Experimentos solo H ₂ O (18 % mezcla líquida)										
143	1,91	0,29	0,15	107,13	16,46	56,11	Anomalías con el horno la temperatura no es precisa			
143	1,46	0,31	0,21	138,39	29,73	94,64				

En la Tabla 19, se han representado los factores de separación para una temperatura de 145 °C. Los resultados muestran que cuando se introduce en la alimentación una mezcla de vapor de agua y metanol al 50 %, se incrementan notablemente los factores de separación. De esta manera se consigue aumentar el factor de separación de H₂O/H₂ a más del doble del obtenido alimentando únicamente vapor de agua en la alimentación. Este efecto puede ser debido a que el flujo de agua no cambia con la presión parcial de agua para el rango de temperaturas estudiado, tal como aparece en la figura 15B). Este fenómeno puede ser debido a que siguiendo una adsorción tipo Langmuir⁷ se esté trabajando para unas presiones de vapor de agua en la cual la variación de concentración de agua adsorbida sería muy baja (Zona de asíntota de la isoterma de Langmuir), por lo cual el flujo de agua no aumenta.

5.1.3. Efecto del caudal total alimentado al sistema

La influencia del caudal alimentado sobre la permeación de las membranas se ha estudiado con membranas de zeolita MOR, en concreto con las membranas M-77.

⁷ La ecuación de Langmuir, isoterma de Langmuir o ecuación de adsorción de Langmuir relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas o concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante.

El procedimiento experimental para el estudio de la influencia del caudal con la membrana M-77 ha consistido en mantener una temperatura constante de 164°C, utilizando como alimentación hidrógeno, nitrógeno y agua. La composición de la alimentación se mantiene constante durante todos los experimentos, cambiando únicamente el caudal total alimentado. La composición de la alimentación puede verse en la Tabla 20 y los resultados se muestran en la Tabla 21, así como en la Figura 16 .

Tabla 20. Condiciones de alimentación para estudiar el efecto del caudal con una membrana de mordenita (M-77).

Caudal (cm ³ (STP))/min	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
98,5	12,5	56,0	0	30	0	70
197	25	112,1	0	60	0	70
270	50	224,1	0	120	0	70

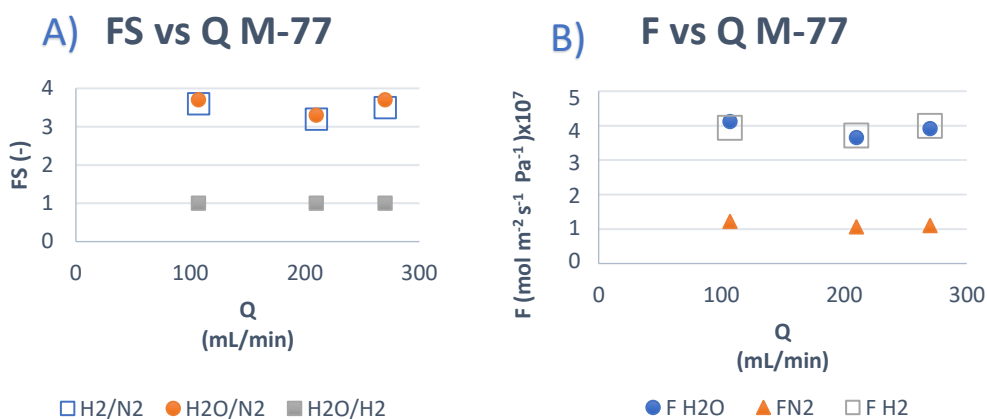


Figura 16. Factor de separación y permeación frente a caudal total (STP) para membrana M-77. A) Muestra el factor de separación frente al caudal total alimentado y B) Muestra la permeación de cada compuesto frente al caudal total alimentado.

Como se puede observar en la Figura 16 el caudal total no tiene influencia sobre el factor de separación, así como tampoco parece haber influencia en la permeación total. Tanto el factor de separación de los distintos pares de compuestos, como las permeaciones para cada una de las especies parecen permanecer constantes con el caudal total alimentado.

Tabla 21. Factores de separación y caudales de retenido y permeado para diferentes caudales de alimentación. En el caudal total no se ha considerado el argón.

Caudal total alimentado (cm ³ (STP))/min	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/H ₂	Caudal (cm ³ (STP))/min		Caudal de agua (cm ³ (STP))/min	
			Retenido	Permeado	Retenido	Permeado
98,5	3,7	1,0	52,6	54,58	28,7	35,11

197	3,2	1,0	154,17	56,6	89,1	36,5
270	3,7	1,1	166,2	102,8	100,7	81

En la Tabla 21, se puede observar que el caudal que pasa al permeado no aumenta de manera proporcional al aumentar el caudal alimentado. Conforme aumenta el caudal total alimentado va aumentando el caudal de agua que permea a través de la membrana.

5.1.4. Efecto del caudal de gas de arrastre

EXPERIMENTOS SIN VAPOR DE AGUA EN LA ALIMENTACION

Para observar el efecto del gas de arrastre, se realizaron dos experimentos utilizando las membranas M-19 y M-77.

El modo de operación para la membrana M-19 consistió en alimentar una mezcla de gases ($N_2/H_2/CO_2$) variando el caudal de arrastre. Estos experimentos se realizaron a una misma temperatura ($160^\circ C$). La alimentación se muestra en la Tabla 22.

Tabla 22. Alimentación para experimentos sobre el efecto del caudal de gas de arrastre con membrana M-19.

Alimentación	N_2	H_2O	MeOH	H_2	CO_2	Ar purga
caudal cm^3 (STP)/min	55	0,00	0,00	120	50	0-100

Los resultados experimentales con la membrana M-19 se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Caudales y composición de las corrientes obtenidas en función del gas de arrastre alimentado para la membrana M-19.

Caudal de Ar (cm^3 (STP)/min)	Caudal (cm^3 (STP)/min)		%							
	Retenido	Permeado	Retenido			Permeado				
			H_2	N_2	CO_2	Ar	H_2	N_2	CO_2	Ar
0	225	≈ 0	53	25	22	0	0	0	0	0
20	210	31,9	49	23	21	7	52	21	17	10
40	199	63,6	45	23	21	11	49	16	12	23
55	193	83,4	43	23	21	13	47	14	11	28
70	190	105	40	23	22	15	44	12	9	35
100	181	140	37	23	22	18	39	10	7	44

Un dato interesante de los resultados mostrados en la Tabla 23, es que la ausencia de Argón hace que la cantidad de gas que permea a través de la membrana sea tan baja como para no poder ser medida. Sin embargo, al introducir un pequeño caudal de gas de arrastre ya se obtienen medidas de permeación del resto de gases. Estos datos eliminan la posibilidad de que la membrana o las juntas estén estropeadas. Se observa claramente que el aumento del caudal del gas de arrastre aumenta el caudal total que permea a través de la membrana, lo que es lógico ya que se disminuye la presión parcial de los gases en el permeado y se aumenta la fuerza impulsora. Se observa también que el porcentaje de hidrógeno en permeado y retenido en estos experimentos, en que no hay vapores en la alimentación, es bastante similar. Ello

indica que se tiene una alta permeabilidad al hidrógeno. En el caso de nitrógeno o dióxido de carbono su fracción molar en el permeado y retenido es similar con bajos caudales de gas de barrido, pero difiere más con altos caudales de argón. También es interesante observar que existe permeación de argón desde el lado del permeado al retenido, aunque dado su mayor peso molecular su difusión es más lenta y no se aproxima el porcentaje de argón en ambos lados en ninguno de los experimentos. Un análisis más detallado de la permeación de gases en ausencia de vapores queda fuera del alcance de este trabajo.

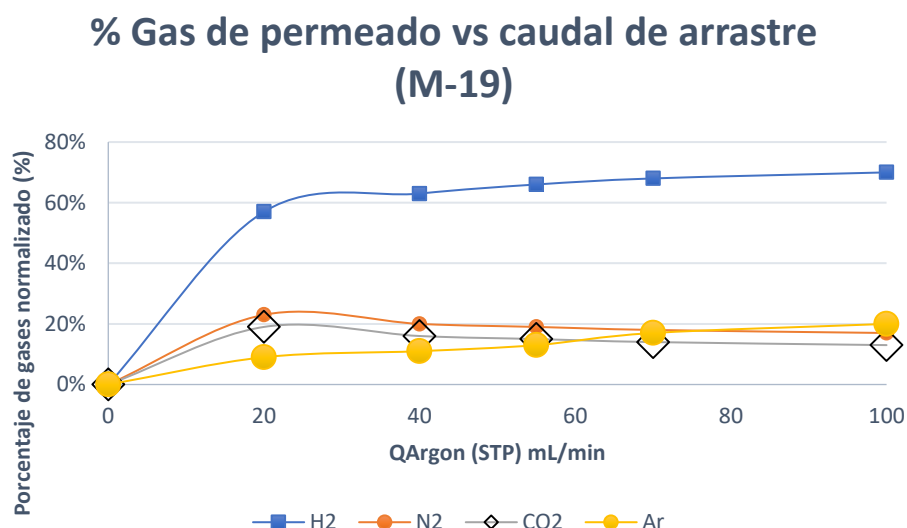


Figura 17. Fracción molar de los distintos gases en el permeado en función del caudal de arrastre alimentado para la membrana M-19.

En la Figura 17 se muestra la evolución de la composición de la corriente del permeado para los diferentes caudales de gas de arrastre. Se ve el aumento del porcentaje de hidrógeno mientras disminuye el de nitrógeno y dióxido de carbono. El hidrógeno pasa preferentemente al aumentar el caudal de gas de arrastre.

EXPERIMENTOS CON VAPOR DE AGUA EN LA ALIMENTACION

Se llevaron a cabo cuatro experimentos con la membrana M-77 a una temperatura de 160 °C, que consistían en variar el caudal alimentado al módulo sin variar el caudal de argón (gas de arrastre) alimentado, a excepción de un experimento en el que no se introdujo argón. Esta variación del caudal total supone una variación de la presión parcial de argón en la zona del permeado. Los caudales alimentados pueden verse en la Tabla 24. Se ha observado que parte del argón del permeado pasaba al retenido. El hecho de que el Argón pase del permeado al retenido se debe a la fuerza impulsora causada por el gradiente de concentración que se produce entre ambos lados, así como, por los tamaños cinéticos de las moléculas que podrían competir por atravesar la membrana con el N₂ y CO₂ (Tabla 26). Además, el flujo de argón a través de la membrana se minimiza al aumentar el caudal de gases de alimentación.

Tabla 24. Condiciones de alimentación para distintos caudales de alimentación.

Caudal (cm ³ (STP)/min)							
N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga	Q total (No Ar)	Q total (Con Ar)
12,5	56,0	0	30	0	70	98,5	168,5
25	112,1	0	60	0	70	197	267
30	180,1	0	60	0	70	270	340
25	112,1	0	60	0	0	197	267

En la tabla 25 se muestran las condiciones de salida en el retenido y en el permeado.

Tabla 25. Condiciones de salida para los distintos caudales de gases.

Presión parcial de Argon en el permeado (bar)	Caudal Permeado (cm ³ (STP)/min)						
	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga	Q total
0,50	3,5	35,1	0,0	16,0	0,0	55,4	109,0
0,57	3,1	36,5	0,0	17,2	0,0	74,1	131,0
0,34	3,4	80,9	0,0	18,4	0,0	52,6	155,3
0,00	7,3	20,8	0,0	15,0	0,0	0,0	43,2
Presión parcial de Argon en el retenido (bar)	Caudal Retenido (cm ³ (STP)/min)						
	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga	Q total
0,19	10,5	28,7	0,0	13,4	0,0	12,8	65,4
0,05	24,2	89,1	0,0	40,9	0,0	8,15	162,3
0,08	25,6	100,7	0,0	39,9	0,0	15,7	181,9
0,00	20,32	106,1	0,0	41,5	0,0	0,0	167,9

En la Figura 18 se han representado la permeación de cada uno de los gases a través de la membrana, en función de la presión parcial de argón en el permeado.

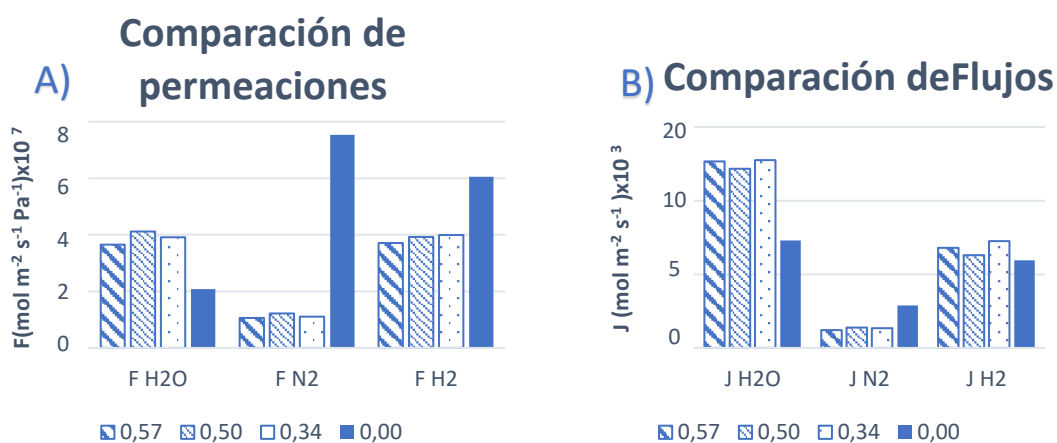


Figura 18. A) Comparación de permeaciones en función de la presión parcial de argón en el permeado. B) comparación de flujo de gases en función de la presión parcial de argón en el permeado.

De esta manera, representando la permeación de cada compuesto para las diferentes presiones parciales de argón. En la zona del permeado se observa que para todas las presiones parciales de argón la permeación de los compuestos apenas varía, sin embargo, sí que se ve un claro aumento de permeación de los compuestos en el experimento sin argón. No obstante, la cantidad de flujo que fluye a través de la membrana es notablemente menor para los experimentos sin argón, a excepción del nitrógeno. También se observa en la Figura 18B) que es necesario flujo de argón para obtener un mayor flujo de agua, no obstante el flujo de hidrógeno apenas parece cambiar entre los 4 experimentos.

Tabla 26: Diámetros cinéticos para los distintos compuestos de la alimentación

Diámetros cinéticos (Å)	
H ₂ O	2,65
H ₂	2,89
CO ₂	3,30
Ar	3,40
N ₂	3,64

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las membranas de zeolita T tienen una mayor selectividad H_2O/H_2 (y en general agua/gases permanentes) que las membranas de mordenita.
- Con membranas de zeolita T se alcanzan factores de separación H_2O/H_2 de 42 a 170 °C y de 22 a 190 °C.
- Los factores de separación disminuyen con la temperatura para ambas membranas, a temperaturas de 200 °C se empieza a producir daño en las membranas, que genera defectos y reduce los factores de separación. por lo que la tendencia deja de ser confiable.
- El gas de arrastre junto con el caudal total alimentado influye en el rendimiento de la membrana. A mayor caudal alimentado, mayor flujo de agua permea a través de la membrana.
- Parece darse un fenómeno de flujo inverso a través de la membrana, es decir parte del flujo de argón pasa del retenido al permeado a contraflujo a través de la membrana.
- La presencia de vapor de agua y metanol bloquea el paso de vapor permeante a través de micro-poros alcanzando para alimentación con agua-metanol FS de H_2O/H_2 de 150 a 145 °C y 40 para $MeOH/H_2$ con la membrana T-03 y FS de 40 H_2O/H_2 con la membrana T-02.
- Trabajar con ausencia de agua o metanol favorece la aparición de defectos en las membranas, esta aparición de defectos es irreversible y se acentúa cuanto mayor sea la temperatura de operación.
- Los defectos producidos en las membranas provocan un mayor flujo y menores factores de separación. Sin embargo, la presencia de agua y metanol reduce la aparición de defectos, y favorece el bloqueo los defectos existentes.
- En las membranas originales el tamaño de poro activo es menor de 2 nm, si bien no ha sido posible medir el tamaño exacto de poro utilizando el método de permoporometría.
- La aparición de poros nanométricos al aumentar la temperatura de operación tiene una fuerte influencia en el descenso de la selectividad de las membranas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.Khanipour, A.Mirvakili; Enhancement of synthesis gas and methanol production by flare gas recovery utilizing a membrane based separation process; *Fuel Process. Technol.* 166 (2017) 186-201.
- [2] Menéndez et al. Patent ES2164544 A1
- [3] K. Sawamura, T.Shirai; Selective permeation and separation of steam from water-methanol-hydrogen gas mixtures through mordenite membrane. *Cat. Today*, 132 (2008) 182-187.
- [4] E.Kikuchi; Palladium/ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor; *Cat. Today*; 22 (1995) 333-337.
- [5] Y.Lina, G.Leeb, M.Rei; An integrated purification and production of hydrogen with palladium membrane-catalytic reactor; *Cat. Today*; 44 (1998) 343-349.
- [6] J. Caro, M. Noack; Zeolite membranes – Recent developments and progress. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115 (2008) 215-233.
- [7] J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn; A membrane reactor for methanol synthesis. *J. Membr. Sci.*, 113 (1996) 93-100.
- [8] C. Aligieri; A. Bruno; Zeolite membranes for methanol synthesis in a membrane reactor; G29th event of European federation of chemical engineering. (2003).
- [9] J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria; Synthesis, characterization and separation properties of a composite. *J. Membr. Sci.*, 149 (1998) 99-114.
- [10] W.J.Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu; Terminology for membranes and membrane processes; 334 (1996) 23-29; IUPAC.
- [11] C. Tellez; Problemas de fenómenos de transporte. Zaragoza: unizar.
- [12] C. Wang, X.Liu, R. Cui, B. Zhang*; In situ evaluation of defect size distribution for supported zeolite membranes. 330 (2009) 259-266: *J. Membr. Sci.*
- [13] F.P. Cuperus, D. Bargeman and C.A. Smolders; Permporometry. The determination of the size distribution of active pores in UF membranes. *J. Membr. Sci.*, 71 (1992) 57-67.
- [14] I.Kumakiri; K.Hashimoto;Y.Nakagawa; Y.Inoue;Y.Kanehiro;K.Tanaka;H.Kita; Application of FAU zeolite membranes to alcohol/acrylate mixture systems. *Catal. Today*, (2014) In press.
- [15] M.Kondoa; H.Kita; Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes. *J. Membr. Sci.*, 361 (2010) 223-231.

- [16]. M.Lafleur; M.C.Iliuta; Development of a water-selective zeolite composite membrane by a new pore-plugging technique. *Micropor.Mesopor. Mater.*, 237 (2017) 49-59.
- [17]. F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile; An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor. *Chem. Eng. Process.*, 43 (2004) 1029–1036.
- [18]. Pengcheng Ye; Zeolite Membrane Separation at Low. (2016) Luleå : Luleå University of Technology.
- [19]. S.M. Mirfendereski, T. Mazaheri, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi; CO₂ and CH₄ permeation through T-type zeolite membranes: Effect of synthesis parameters and feed pressure. *Sep. Purif. Technol.*, 61 (2008) 317–323.
- [20]. B.Tokay, J.L. Falconer, R.D. Noble; Alcohol and water adsorption and capillary condensation in MFI zeolite membranes; 334 (2009) 23–29; *J. Membr. Sci.*
- [21] J.Wang; C.Li; Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of an ionic liquid 1-ethyl-3-methyl-5-imidazolium dimethylphosphate; *Fluid Phase Equilib.* 255 (2007) 186-192.

Anexos

Evaluación de la permeación de mezcla de gases en
membranas de zeolita y su aplicabilidad a reactores
de membrana para síntesis de metanol

Gas permeation assessment with zeolite
membranes and their applicability to membrane
reactors for methanol synthesis

Autor

Miriam Tovar Rubio

Director

Miguel Menéndez Sastre

EINA unizar
2017

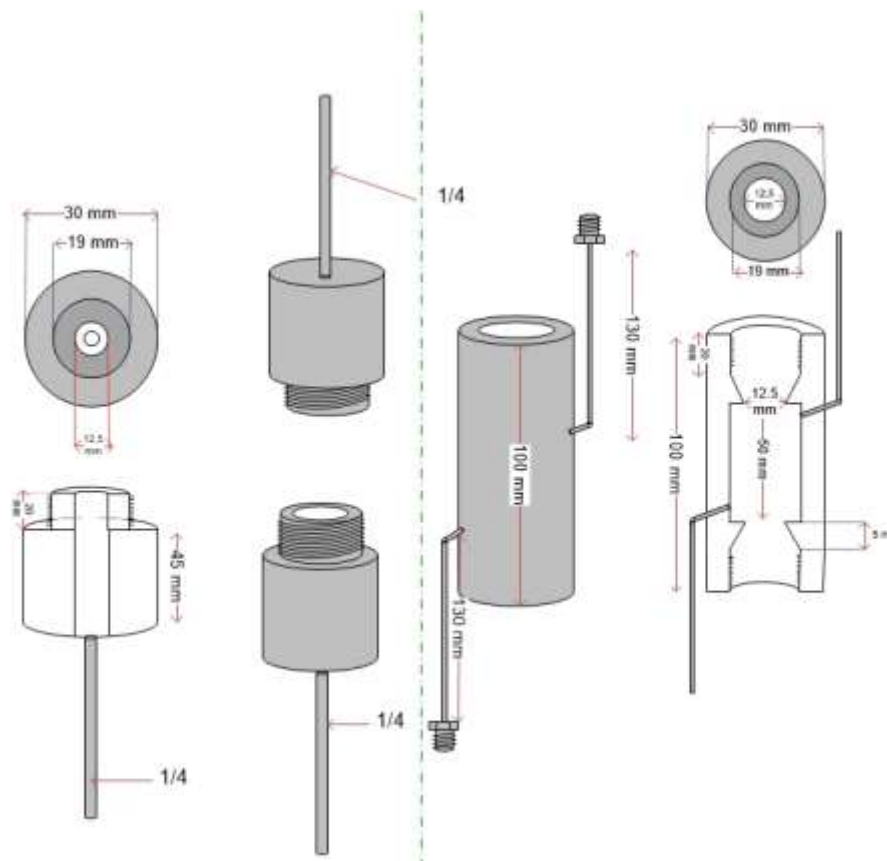
CONTENIDO

Anexo I: Montaje del modulo de membrana	3
Anexo II: fundamentos de la perporometria.....	5
Anexo III: Tipos de flujos a través de membranas.....	7
Anexo IV: Condiciones experimentales para experimentos de permeación de gases y vapores	9
Anexo V: Efecto de la presión sobre las membranas	11
Anexo VI: Comparación de experimento de permeación de solo gases y gases con agua M-19	11
M-19	12
M-55	14
T-02	14
M-77	15
T-03	16
Anexo VII: Efecto de la ausencia de agua en la alimentación	17
Anexo VIII: Detección de metanol con el equipo FTIR	22
Anexo IX: pruebas de punto de burbuja.....	24

ANEXO I: MONTAJE DEL MODULO DE MEMBRANA

Para poder llevar a cabo experimentos, es preciso hacer un montaje cuidadoso del módulo experimental que se introducirá en el interior del horno. A continuación se va a hacer una descripción detallada del reactor de membrana en el cual pueden distinguirse tres partes diferenciadas: el módulo, las juntas y la membrana.

- **El módulo:** Esta ubicado en el interior de un horno, tal como se observa en la figura 3 de la memoria, que permitirá alcanzar las condiciones de temperatura requeridas para cada parte experimental. El módulo tiene dos entradas y dos salidas. La entrada axial corresponde a la alimentación de los gases y la entrada lateral corresponde a la alimentación de un inerte que se utilizará como gas de arrastre. En cuanto a las salidas, la axial corresponde con la salida del retenido y la lateral con la salida del permeado. Las dimensiones del reactor aparecen detalladas en la figura 1.



- **Las juntas:** cumplen un papel fundamental, ya que permiten sellar la separación entre la membrana y el módulo, permitiendo una estanqueidad que separe completamente el retenido del permeado. Por este motivo la selección, preparación y colocación de las juntas debe ser muy precisa. Una mala colocación de las juntas podría provocar flujo de gases a través de ellas, en lugar de a través de la membrana, confundiendo el efecto de la misma o incluso se podría romper la membrana durante el proceso de montaje. Para los

experimentos realizados se han utilizado una mezcla de juntas metálicas, juntas de grafito y juntas de un material polimérico termoestable denominado Thermogreen(R) LB-2, de la casa comercial Supelco. Su colocación comienza con la junta Thermogreen(R) LB-2, posteriormente un aro de grafito y por último la junta metálica, alrededor de todas las juntas se sella con una pasta de grafito y silicona. La combinación de estos tres tipos de juntas permite asegurar la estanqueidad del módulo, además de permitir trabajar a altas temperaturas. Cuando se han colocado los aros de grafito en los extremos de la membrana, hay que realizar una fuerza suficiente, en el momento de cerrar el reactor, para compactar los anillos y la pasta de grafito, pero sin excederse por riesgo de romper la membrana. Una vez hecho esto, los aros forman un bloque compacto.

- **Membranas:** Las membranas seleccionadas son membranas de tipo T que está constituida por una mezcla de zeolitas ERI/OFF, suministradas por Mitsui Zosen Machinery & Service, Inc y membranas de mordenita (MOR), cedidas por la Universidad de Yamaguchi, en concreto por la Dra. Izumi Kumakiri. Todas las membranas están depositadas en la parte externa de soportes tubulares de alúmina o mullita de 10 cm de longitud y 12 mm de diámetro. Una vez que las membranas están montadas en el módulo experimental el área efectiva de la membrana, es decir el área a través de la cual van a pasar de forma selectiva los gases, es de 18,8 cm².

ANEXO II: FUNDAMENTOS DE LA PERPOROMETRIA

La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso. Este fenómeno está relacionado con el hecho de que la presión de vapor en la superficie de un líquido depende de su curvatura. El vapor condensa en los poros de las membranas, bloqueando así el paso del gas no condensable. El bloqueo de los poros ocurre según la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2 \gamma v_L}{RT r_m}$$

Donde:

r_m : Radio medio.

γ : Tensión superficial.

v_L : Volumen molar.

P_0/P : Presión relativa.

R : Constante de los gases ideales.

Cuando se da el fenómeno de la condensación capilar en el interior de un poro, este ya tenía sus paredes cubiertas por la capa de líquido condensable de espesor t , tal como puede observarse en la Figura 1. Ese espesor de capa adsorbida en el poro t se calcula de la siguiente manera:

$$t = \sigma \sqrt{\frac{5}{\ln(P_0/P)}}$$

Donde:

t : Espesor de la capa adsorbida.

σ : Espesor de la monocapa.

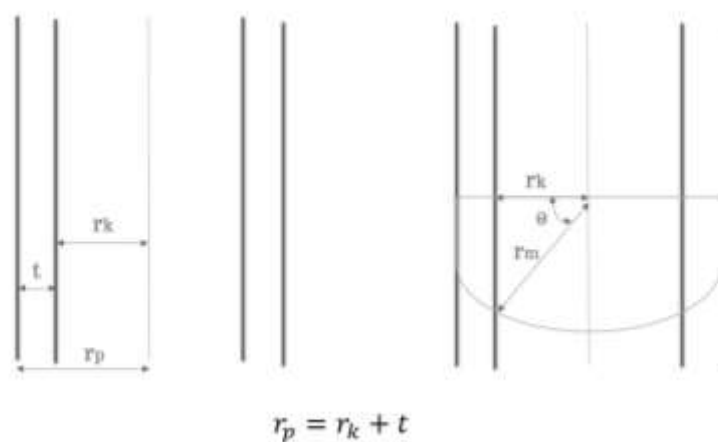


Figura 1. Sección transversal de poros cilíndricos de radio r_p .

Esto quiere decir que la condensación capilar no ocurre directamente en el poro, sino más bien en su núcleo interior. Consecuentemente r_m en la ecuación de Kelvin se refiere al valor del radio de curvatura del menisco (interfase condensado capilar-vapor) y no al radio del poro. La relación entre el radio Kelvin y el radio del menisco depende del ángulo de contacto θ y viene dada por:

$$r_K = r_m \cdot \cos \theta$$

Ahora bien, en principio el ángulo de contacto θ , entre el líquido y la superficie sólida puede tomar cualquier valor entre 0° y 180° . En la práctica θ es muy difícil de determinar y por lo general depende de t disminuyendo a medida que t aumenta. Posiblemente θ tiende a 0 cuando t alcance 3 o 4 diámetros moleculares. A fines prácticos siempre se toma $\theta=0$. Por lo tanto finalmente queda:

$$r_K = r_m$$

ANEXO III: TIPOS DE FLUJOS A TRAVÉS DE MEMBRANAS

- a) **Difusión ordinaria** (Figura 2): Tipo de difusión que se produce cuando el tamaño de poro es mucho más grande que el recorrido libre de la molécula¹ (λ). Este tipo de flujo suele darse para membranas macroporosas. Los choques de las moléculas con las paredes son despreciables.

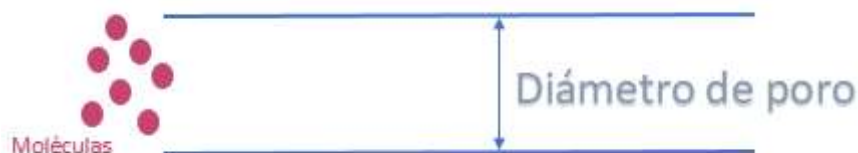


Figura 2. Difusión ordinaria.

- b) **Difusión Knudsen** (Figura 3): Tipo de difusión que se produce cuando el tamaño de poro es menor que el recorrido libre medio de la molécula (λ). Esto se traduce en que los choques de las moléculas con las paredes tienen mucho efecto en la difusión. Normalmente ocurre en mesoporos. A presiones suficientemente bajas o a tamaños de poro muy pequeños, el camino libre de la molécula que difunde puede ser comparable o más grande que el tamaño de poro, por tanto las colisiones entre las moléculas de gas son menos frecuentes que las colisiones con la pared, entonces también se habla de un flujo del tipo Knudsen.

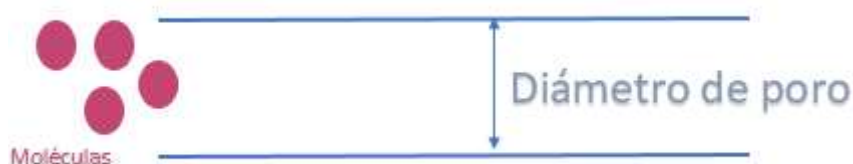


Figura 3. Difusión Knudsen.

- c) **Tamizado molecular** (Figura 4): El tamaño de las moléculas es del orden de los poros, este tipo de flujo es característico de microporos. Se debe realizar medidas experimentales para determinar este tipo de difusión. Durante la separación de gases, las moléculas pequeñas pueden atravesar la membrana mientras que las moléculas de mayor tamaño quedarán retenidas. Es un proceso activado con la temperatura, lo que significa que el cociente de difusión sigue una ley de Arrhenius.

¹ Recorrido libre de una molécula es la distancia que una molécula recorre entre dos choques sucesivos con otras moléculas de gas.

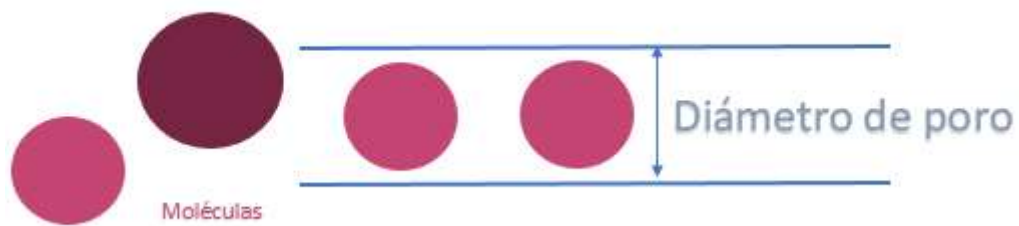


Figura 4. Tamizado molecular

- d) **Difusión superficial** (Figura 5): Se produce una interacción específica entre el gas y el sólido. El gas se adsorbe en la superficie del poro y difunde adsorbido en la superficie. El cociente de difusión con la temperatura es un proceso activado, mientras que el proceso de adsorción disminuye con la temperatura, por lo tanto la variación del flujo con la temperatura pasa por un máximo.

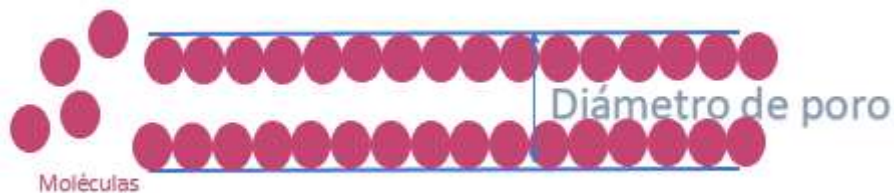


Figura 5. Difusión superficial.

- e) **Condensación capilar** (Figura 6): Generalmente se da en membranas mesoporosas con gases condensables. Es un tipo de flujo tremendamente selectivo, ya que la condensación del gas condensable impide el paso de otro gas. El radio de poro al que se produce la condensación capilar se puede determinar mediante la ecuación de Kelvin.

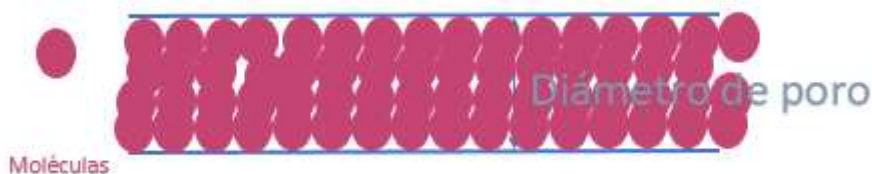


Figura 6. Condensación capilar

ANEXO IV: CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA EXPERIMENTOS DE PERMEACIÓN DE GASES Y VAPORES

Tabla 1. Condiciones experimentales para permeación de gases con vapores para todas las membranas de estudio.

	FECHA	Membr	Experimento	T (°C)	P (bar)	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar
1	29-10-2016	M-19	solo gases	162	0,97	55	0	0	120	56	70
2	20-10-2016	M-19	solo gases	186	0,96	55	0	0	120	56	70
3	21-10-2016	M-19	solo gases	209	0,96	55	0	0	120	56	70
4	24-10-2016	M-19	solo gases	228	0,96	55	0	0	120	56	70
5	25-10-2016	M-19	solo gases	238	0,96	55	0	0	120	56	70
6	2-11-2016	M-19	gases con agua	167	0,97	55	50	0	120	50	70
7	3-11-2016	M-19	gases con agua	191	0,96	55	50	0	120	50	70
8	7-11-2016	M-19	gases con agua	209	0,96	55	50	0	120	50	70
9	9-11-2016	M-19	gases con agua	229	0,96	55	50	0	120	50	70
10	10-11-2016	M-19	gases con agua	238	0,97	55	50	0	120	50	70
11	11-11-2016	M-19	gases con agua	261	0,97	55	50	0	120	50	70
12	14-11-216	M-19	gases con agua	166	4,96	55	50	0	120	50	70
13	15/11/2016	M-19	gases con agua	180	5,10	55	50	0	120	50	70
14	16-11-2016	M-19	gases con agua	189	4,89	55	50	0	120	50	70
15	29-11-2016	M-55	gases con agua	150	0,97	55	50	0	120	50	70
16	30-11-2016	M-55	solo gases	150	0,97	55	0	0	120	56	70
17	1-12-216	M-55	gases con agua	150	0,97	55	50	0	120	50	70
18	13-12-2016	T-02	gases con agua	168	0,97	55	50	0	120	50	70
19	14-12-2016	T-02	gases con agua	168	0,97	55	50	0	120	50	70
20	15-12-216	T-02	gases con agua	191	0,97	55	50	0	120	50	70
21	16-12-217	T-02	gases con agua	209	0,97	55	50	0	120	50	70
22	19-12-219	T-02	gases con agua	167	0,97	55	50	0	120	50	70
23	20-12-218	T-02	gases con agua	225	0,97	55	50	0	120	50	70
24	21-12-2016	T-02	gases con agua	166	0,97	55	50	0	120	50	70
25	2-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	167	0,96	55	35	15	120	50	70
26	3-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	190	0,96	55	35	15	120	50	70
27	4-2-2017	T-03	gases con agua-metanol	208	0,97	55	35	15	120	50	70
28	6-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	227	0,97	55	35	15	120	50	70
29	7-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	236	0,97	55	35	15	120	50	70

30	8-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	236	0,96	55	35	15	120	50	70
31	10-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	167	0,96	55	35	15	120	50	70
32	13-2-2017	T-02	gases con agua-metanol	227	0,96	55	35	15	120	50	70
33	20-2-2017	T-03	gases con agua-metanol	148	0,96	55	35	15	120	50	70
34	21-2-2017	T-03	gases con agua-metanol	148	0,96	55	56	25	120	50	70
35	22-2-2017	T-03	gases con agua	143	0,97	55	50	0	120	50	70
36	23-2-2017	T03	gases con agua-metanol	145	0,96	55	35	15	120	50	70
37	24-2-2017	T-03	gases con agua-metanol	144	0,96	55	56	25	120	50	70
38	27-2-2017	T-03	gases con agua-metanol	145	0,96	55	35	15	120	50	70
39	28-2-2017	T-03	gases con agua	163	0,96	55	50	0	120	50	70
40	1-3-2017	T-03	gases con agua	143	0,96	55	50	0	120	50	70
41	3-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	161	0,95	55	56	25	120	50	70
42	7-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	156							
43	8-3-2017	T-03	gases con agua	151	0,96	55	50	0	120	50	70
44	9-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	156	0,97	55	35	15	120	50	70
45	10-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	155	0,97	55	35	15	120	50	70
46	13-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	165	0,96	55	56	25	120	50	70
47	14-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	140	0,97	55	35	15	120	50	70
48	15-3-2017	T-03	gases con agua	168	0,97	55	50	0	120	50	70
49	31-3-2017	M-77	gases con agua-metanol	157	0,97	55	56	25	120	50	70
50	16-3-2017	T-03	gases con agua-metanol	155	0,97	55	35	15	120	50	70
51	3-4-2017	M-77	gases con agua-metanol	149	0,97	55	35	15	120	50	70
52	4-4-2017	M-77	gases con agua	150	0,97	55	0	0	120	50	70
53	6-4-2017	M-77	gases con agua-metanol	148	0,96	55	56	25	120	50	70
54	20-4-2017	M-77	gases con agua	164	0,96	25	113	0	60	0	70
55	21-4-2017	M-77	gases con agua	164	-						
56	25-4-2017	M-77	gases con agua(13/57/30) MITAD Q	164	0,96	13	56	0	30	0	70
57	27-4-2017	M-77	gases con agua(13/57/30) DOBLE Q	165	0,96	30	180	0	60	0	70
58	3-5-2017	M-77	gases con agua NO Ar	164	0,96	25	113	0	120	0	0

ANEXO V: EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LAS MEMBRANAS

Para comprobar el efecto de la presión se realizaron experimentos a diferentes temperaturas con 5 bar a ambos lados de la membrana de mordenita M-19.

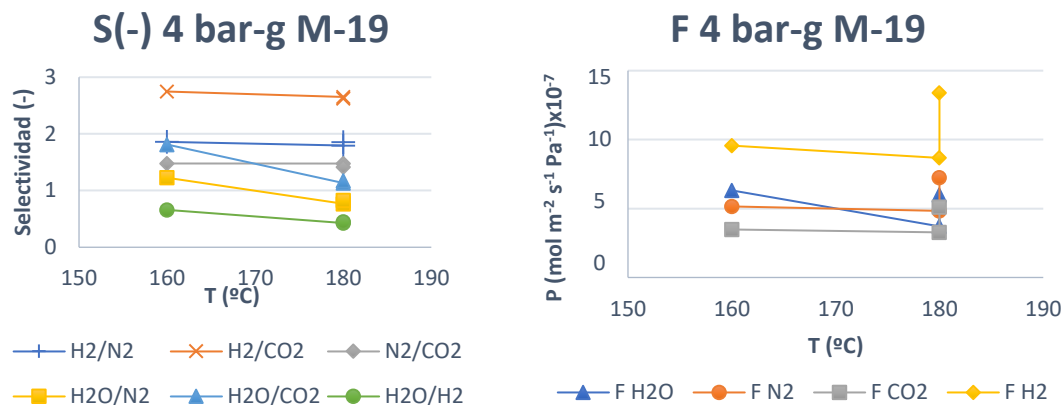


Figura V-1. Selectividad y permeación de experimentos a 5 bar. Membrana M-19.

Los resultados experimentales pueden verse en la Figura V-, donde todos los experimentos fueron realizados a una presión de 5 bar. Es interesante resaltar que en la **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** gráfica en la que se representa la permeación frente a la temperatura, puede verse claramente que los resultados experimentales no son reproducibles, obteniéndose un gran aumento de la permeación con el tiempo para todos los gases a una temperatura de 180 °C, sin embargo, no aumentan los factores de separación. También cabe destacar que los factores de separación obtenidos son muy bajos, por ejemplo el factor de separación H₂/H₂O está en torno a 3 para la temperatura más baja. Este hecho parece sugerir que trabajar a presión no supone un aumento en el factor de separación con esta membrana, ya que los valores obtenidos son similares a los obtenidos para las mismas temperaturas a presión atmosférica (Figura 5 de la memoria). Además, el aumento de la permeación al realizar el mismo experimento a 180 °C, sugiere que trabajar a presión favorece la aparición de fisuras en las membranas de mordenita.

ANEXO VI: COMPARACIÓN DE EXPERIMENTO DE PERMEACIÓN DE SOLO GASES Y GASES CON AGUA M-19

En este apartado se va a detallar tanto la selectividad, como el flujo a través de las membranas estudiadas.

La selectividad se define según la IUPAC como:

$$S = \frac{J_A}{J_B} \cdot \frac{(P_{B,RET} - P_{B,PER})}{(P_{A,RET} - P_{A,PER})}$$

Donde:

J_i : Flujo cada uno de los componentes el mol m⁻² s⁻¹

$P_{i,RET}$: Presión de cada componente en el retenido en Pa.

$P_{B,PER}$: Presión de cada componente en el permeado en Pa.

El Flujo se define según la IUPAC como:

$$J = \frac{m}{A \times \Delta t}$$

Donde:

$$A = 2 \times \pi \times r \times l$$

El flujo para cada componente se puede calcular como:

$$J_i = J \times x_i$$

Donde x_i puede determinarse con los resultados obtenidos de micro-GC.

M-19

Tabla 2. Condiciones de alimentación experimentos de permeación de gases.

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
caudal cm ³ (STP)/min	55	0,00	0,00	120	50	70

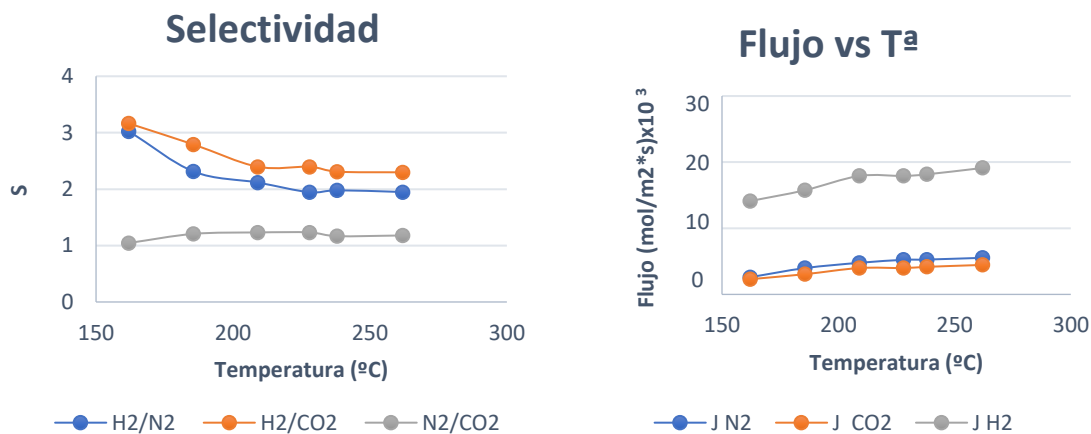


Figura VI-1. Selectividad y Flujo membrana M-19 experimentos solo gases.

Tabla 3. Alimentación experimentos de permeación de gases y vapores.

Alimentación	N_2	H_2O	MeOH	H_2	CO_2	Ar purga
caudal $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$	55	50	0,00	120	50	70

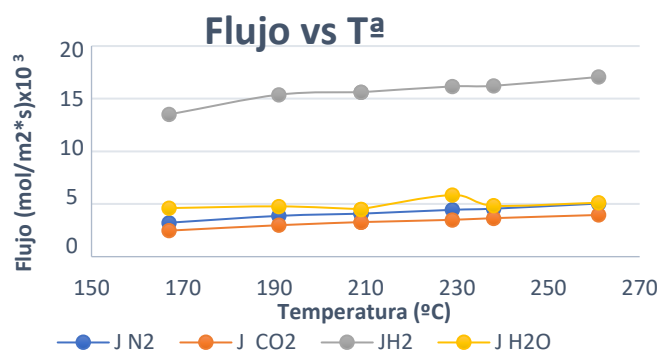
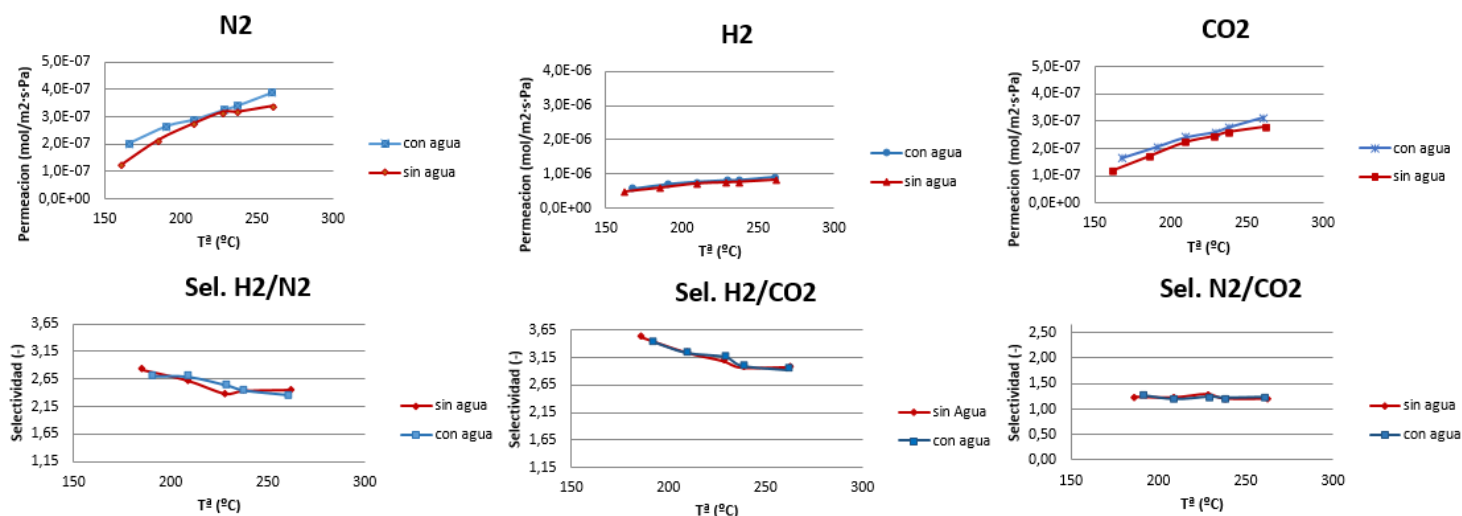


Figura VI-2. Flujos de gases y vapor de agua membrana M-19.

Figura VI-3. Comparación de los experimentos de permeación de solo gases y permeación de gases y vapor de agua con la membrana M-19.

De la comparación de ambos experimentos se obtiene la representación de la figura V-3.



La Figura VI-3 muestra la tanto la selectividad como la permeación obtenida para los gases bien realizando experimentos de permeación de gases o realizando experimentos de permeación de gases con agua. Cabe destacar la completa superposición de resultados entre ambos experimentos.

M-55

Se hizo primero un experimento con H₂O, seguido de un experimento solo de gases y se repitió el primero. El resultado fue una disminución en el factor de separación del primero al último. Todos los experimentos se realizaron a 160°C

Tabla 4. Flujos para membrana M-55 para experimentos de permeación de gases y permeación de gases y vapores.

T (°C)	J N ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹)	J CO ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹)	J H ₂ (mol m ⁻² s ⁻¹)	J H ₂ O (mol m ⁻² s ⁻¹)
150	7,36E-04	5,73E-04	3,31E-03	2,67E-03
150	1,65E-03	1,47E-03	1,04E-02	0,00E+00
150	1,15E-03	8,03E-04	5,00E-03	2,53E-03

Tabla 5. Selectividad para membrana M-55 para experimentos de permeación de gases y permeación de gases y vapores.

Selectividad	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
150	2,19	2,64	1,21	5,17	6,24	2,36
150	3,57	3,69	1,03			
150	2,29	3,05	1,34	3,02	4,03	1,32

T-02

Tabla 6. Condiciones de alimentación experimentos de gases con vapor de agua.

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
caudal cm ³ (STP)/min	55	50,00	0,00	120	50	70

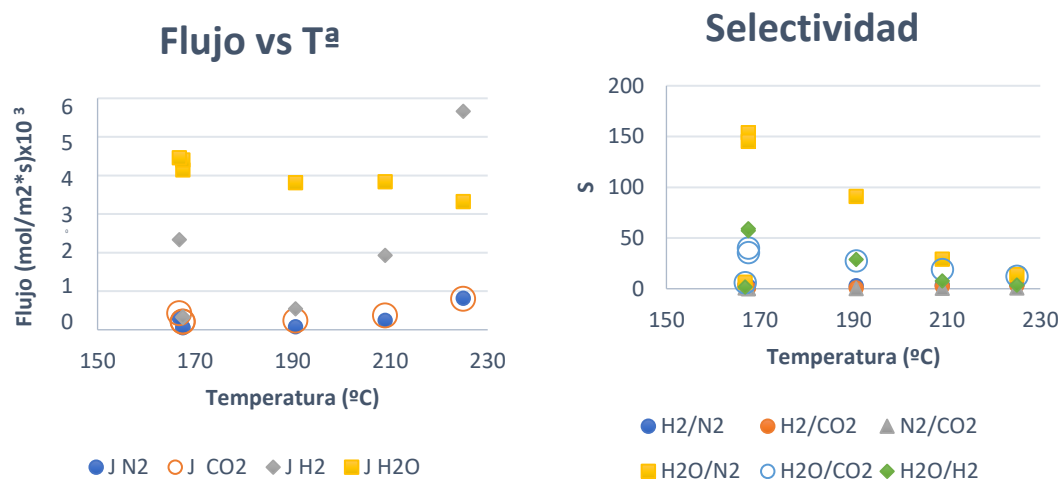


Figura VI-4. Flujo y selectividad para membrana T-02 para experimentos de permeación de gases con vapor de agua.

M-77

En la Tabla 6 se observa los caudales requeridos para el estudio la contribución del caudal total alimentado sobre la permeación. Para ello se aumentó o disminuyó únicamente la cantidad de gas alimentado, manteniendo contante el porcentaje en volumen de cada gas alimentado en la corriente.

Tabla 7. Condiciones de alimentación experimentos para diferentes caudales zeolita M-77.

caudal	N ₂ /H ₂ O	H ₂ O (cm ³ gas)	MeOH (cm ³ gas)	Ar purga	H ₂	CO ₂	Q total cm ³ /min
caudal requerido	25	112,08	0,00	70	60	0	197,08
caudal requerido	12,5	56,04	0,00	70	30	0	98,54
caudal requerido	50	224,15	0,00	70	120	0	394,15
caudal requerido	25	112,08	0,00	0	60	0	197,08
% de corriente de cada gas en la corriente	12,7%	56,9%			30,4%	0,0%	

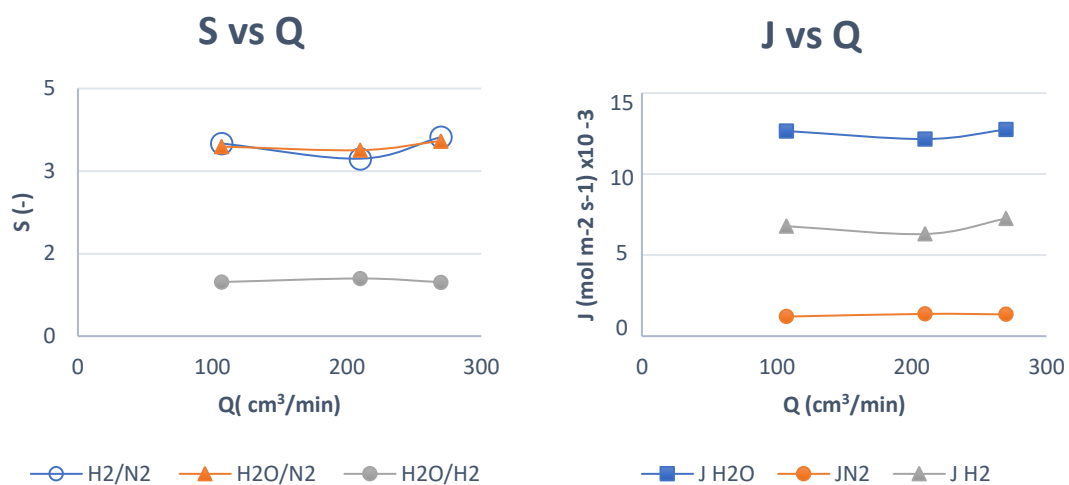


Figura VI-5. Selectividad y Flujo para membrana T-03 para experimentos de permeación con diferentes caudales de alimentación.

T-03

Tabla 8. Condiciones de alimentación experimentos para diferentes concentraciones de vapores en la alimentación.

Alimentación	N ₂	H ₂ O	MeOH	H ₂	CO ₂	Ar purga
Caudal cm ³ (STP)/min (26%)	55	56	25	120	50	70
Caudal cm ³ (STP)/min (18%)	55	35	16	120	50	70
Caudal cm ³ (STP)/min (18%)	55	50	0	120	50	70

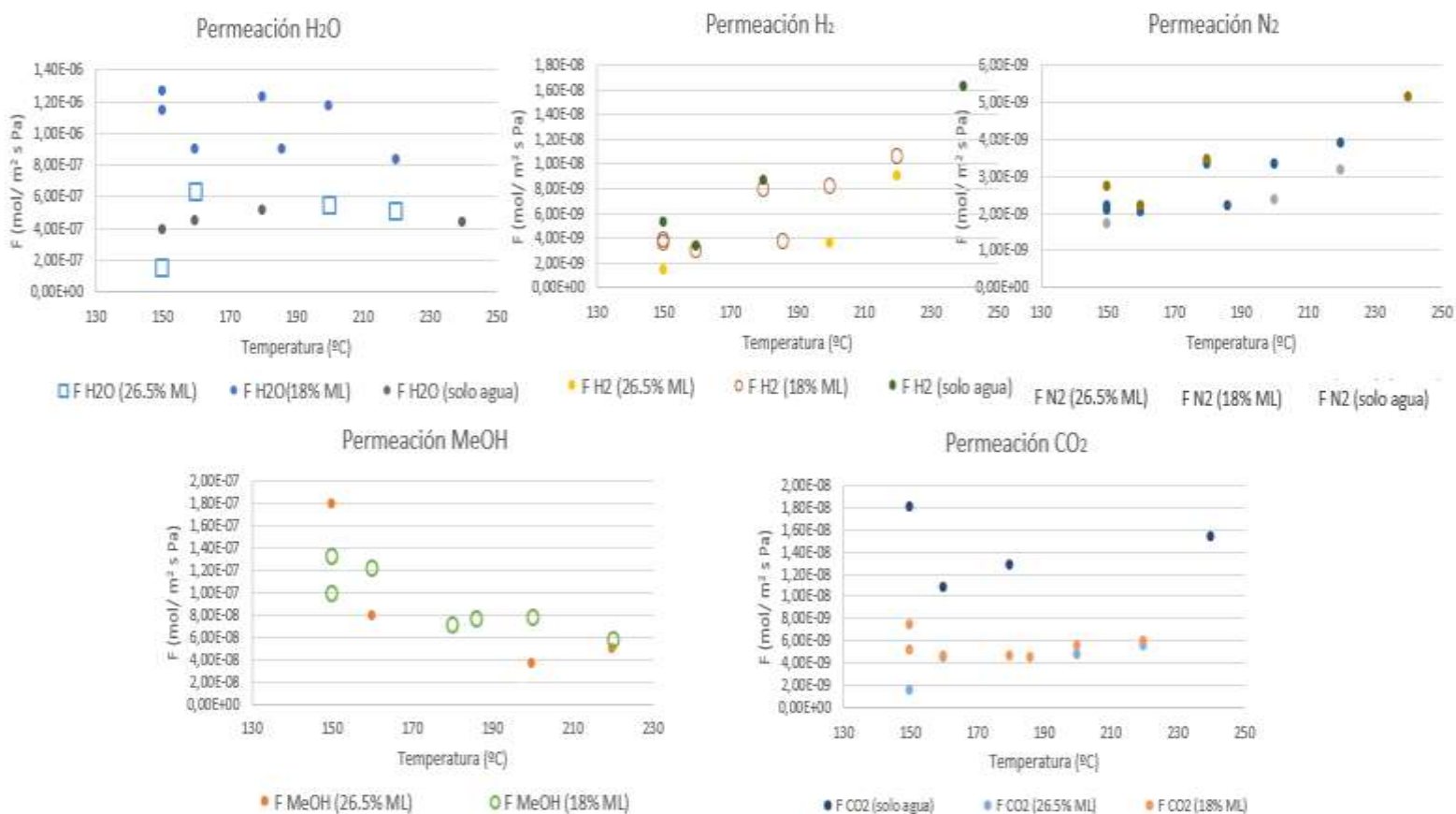


Figura VI-6. Permeación de gases y vapores para diferentes caudales y a diferentes temperaturas con la membrana T-03.

ANEXO VII: EFECTO DE LA AUSENCIA DE AGUA EN LA ALIMENTACIÓN

Se pretenden detallar los efectos observados sobre las membranas cuando se llevan a cabo experimentos en ausencia de agua. Con la membrana de mordenita M-19 cuando se pretendía caracterizar la membrana con nitrógeno, se llevaron a cabo experimentos sin vapor de agua en la alimentación. Las condiciones experimentales fueron alimentar un caudal de nitrógeno a 160 °C, e ir aumentando la presión de operación en el lado de la alimentación. Durante la etapa experimental se tubo que cesar el experimento debido a que se observaron los resultados que aparecen en la Figura 7. Figura que muestra el caudal que permea a través de la membrana para una presión fija de 1,5 bares para una temperatura de 160 ° C frente al tiempo experimental.

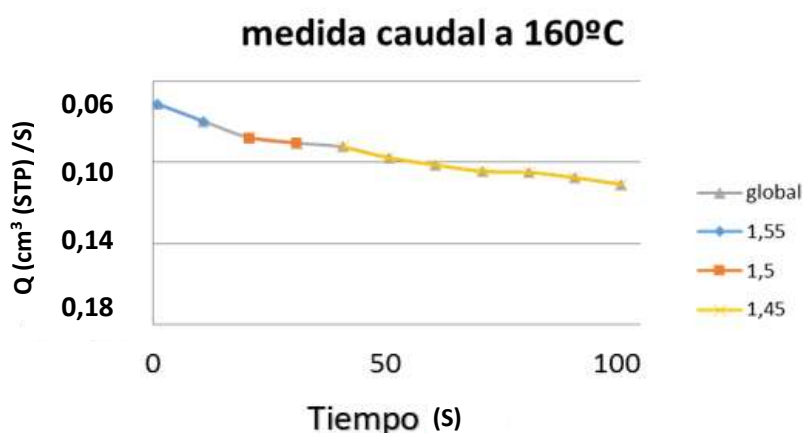


Figura 7. Aumento del caudal de nitrógeno con el tiempo experimental para membrana de mordenita a presión 171000 Pa

En la Figura 7 se aprecia cómo a medida que avanza el tiempo experimental va disminuyendo el tiempo que le cuesta recorrer a la burbuja 1 cm en el medidor de flujo de burbuja, o en otras palabras, como el caudal de nitrógeno permeado va aumentando a medida que va aumentando el tiempo experimental. Al comienzo del experimento se midieron caudales de nitrógeno de 0,0024 cm³ (STP)/s, y al final de la etapa experimental para esa misma presión se anotaron caudales de 0,09 cm³ (STP)/s, es decir 40 veces más caudal.

Una vez realizados estos experimentos y esta vez sin realizar el experimento de permeación de nitrógeno a 160 °C, se realizó como se ha dicho anteriormente el experimento de permeación de gases con agua y se comparó con los resultados experimentales obtenidos otro estudiante que había trabajado con la primera membrana tipo T en el grupo CREG (T-01), se obtuvieron los datos que se observan en la tabla 9. Los experimentos comparados se hicieron bajo las mismas condiciones experimentales (permeación de gases con agua a 160 °C), con la diferencia que la T-01 se había llevado a cabo experimentos de permeación de gases previos a la

experimentación de gases con agua y con la membrana T-02 se comenzó la experimentación directamente con permeación de gases con agua.

Tabla 9 Comparación membranas T-01 y T-02 para experimentos de permeación de gases con vapor de agua a 160 °C.

	N ₂	CO ₂	H ₂	H ₂ O
J (mol/m ² s)	5,53E-05	2,16E-04	3,24E-04	4,14E-03
F(mol/m ² s Pa)	2,75E-09	1,19E-08	7,41E-09	4,24E-07

	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
α	2,66	0,63	0,24	111,18	26,38	41,84
S	2,69	0,62	0,23	153,86	35,74	57,21

T-02

	N ₂	CO ₂	H ₂	H ₂ O
J (mol/m ² s)	3,3E-04	4,6E-04	2,0E-03	4,1E-03
F(mol/m ² s Pa)	1,5E-08	2,7E-08	5,1E-08	4,2E-07

	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
α	3,57	1,82	0,51	22,65	11,55	6,35
S	3,27	1,85	0,57	26,97	15,27	8,25

T-01

Clemence

Como se planteaba la duda de que la causa de la aparición de las fisuras fuese la ausencia de agua en las condiciones de operación, se repitió el experimento de permeación de gases con agua a 160 °C para comprobar que esta suposición era correcta, obteniéndose lo que se puede observar en la tabla 10. Queda patente que la membrana ha quedado intacta y no se apreciaron la aparición de fisuras, por lo tanto se puede operar con la membrana a temperaturas de 160°C cuando se trabaja con vapor de agua.

Tabla 10. Comparación de experimentos sucesivos de permeación de gases con agua con la membrana T-02 a 160 °C.8

	N ₂	CO ₂	H ₂	H ₂ O
J (mol/m ² s)	5,53E-05	2,16E-04	3,24E-04	4,14E-03
F(mol/m ² s Pa)	2,75E-09	1,19E-08	7,41E-09	4,24E-07

	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
α	2,66	0,63	0,24	111,18	26,38	41,84
S	2,69	0,62	0,23	153,86	35,74	57,21

exp1

	N ₂	CO ₂	H ₂	H ₂ O
J (mol/m ² s)	6,33E-05	2,08E-04	3,36E-04	4,40E-03
F(mol/m ² s Pa)	3,17E-09	1,14E-08	7,77E-09	4,60E-07

	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	H ₂ O/N ₂	H ₂ O/CO ₂	H ₂ O/H ₂
α	2,44	0,69	0,28	98,52	27,87	40,41
S	2,45	0,68	0,28	145,35	40,20	59,25

exp2

La tabla 2 muestra la repetibilidad de los experimentos y confirma que la membrana no continúa dañándose si se introduce agua en la alimentación.

Continuando la fase experimental con la zeolita T-02, se realizaron experimentos de permeación a distintas temperaturas. Se observó que al alcanzar una temperatura de 190 °C se producía una pérdida de factor de separación y aumento de caudal durante la fase experimental a esa temperatura. Los resultados experimentales de permeación de gases y vapores se pueden observar en la figura 15.

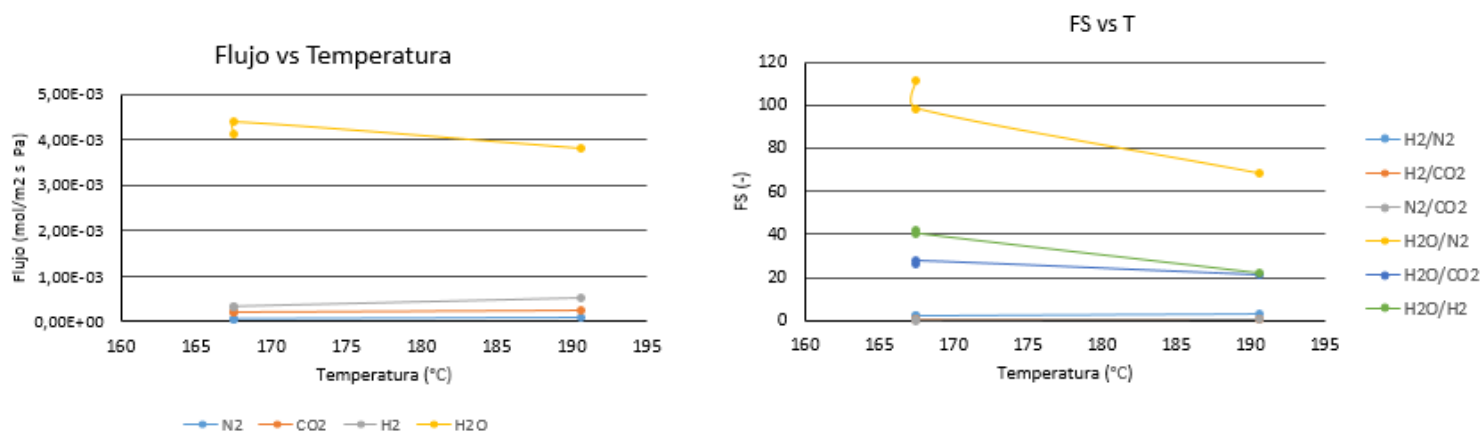


Figura 8. Experimentos de permeación de gases con agua con la membrana de zeolita T a distintas temperaturas de operación.

Los resultados experimentales del porcentaje de los gases detectados por el cromatógrafo para permeación de gases y vapores a 190 °C se observaron que los porcentajes obtenidos por el cromatógrafo en el permeado no se conseguían estabilizar, tal y como se puede observar en la figura 16.

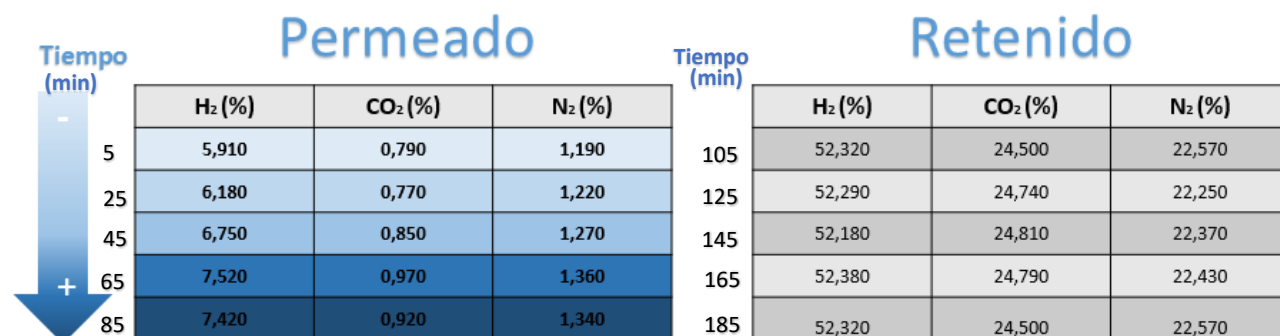


Figura 9. Porcentajes de los gases en el permeado y en el retenido correspondientes al experimento de permeación de gases con agua a 190 °C .

Como queda patente en la figura 7, la cantidad de los gases que permean a través de la membrana van aumentando a medida que aumenta el tiempo experimental, cada pinchazo en el permeado se realizó con un intervalo de 20 minutos. Como las condiciones experimentales son las mismas durante la totalidad del experimento, una explicación razonable podría ser que las membranas de zeolita T no pueden trabajar a 190 °C, incluso con agua en la alimentación.

Posteriormente a la realización del experimento a 190 °C, se realizaron dos experimentos más con motivo de conocer si las causas de la aparición de las fisuras eran debidas a trabajar en condiciones de temperatura iguales y/o superiores a 190 °C. El primer experimento se realizó en condiciones de temperatura más baja a 190 °C, donde la membrana había dado anteriormente resultados reproducibles y estables durante la totalidad del experimento. Lo que se observó fue la ausencia de formación de fisuras, aunque la selectividad de la membrana se había reducido (probablemente por los daños producidos debidos al experimento a 190 °C). Finalmente se realizó un segundo experimento a unas temperaturas de 225 °C, como resultado se observó que la aparición de defectos era aún más pronunciada que para el experimento realizado a 190 °C.

ANEXO VIII: DETECCIÓN DE METANOL CON EL EQUIPO FTIR

Se ha utilizado el equipo OPUS de espectrometría infrarroja. La espectroscopía de infrarrojos (IR) es una técnica que permite el análisis de sustancias tanto en el estado gaseoso como líquido o sólido, así como de sustancias cristalinas como amorfas. El fundamento consiste en el espectro de absorción o reflexión de las sustancias en el rango IR del espectro electromagnético, esto permite la identificación de compuestos químicos a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en la región IR. Los equipos de que se dispone permiten el estudio analítico cualitativo y cuantitativo de moléculas orgánicas e inorgánicas en estado sólido y/o líquido. Este método de análisis cuenta con ventajas competitivas como una gran dotación instrumental pudiendo analizar muestras sólidas, líquidas no acuosas, líquidas acuosas, películas, fibras, espumas, etc.

Durante el estudio de las membranas, este equipo se ha utilizado para el análisis de mezclas binarias de metanol y agua. Como se puede ver en la figura 5, el espectro para el agua y el metanol presentan un pico diferente a $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al pico de la interacción O-H, y a 1000 cm^{-1} aparece el pico que corresponde a la interacción C-O.

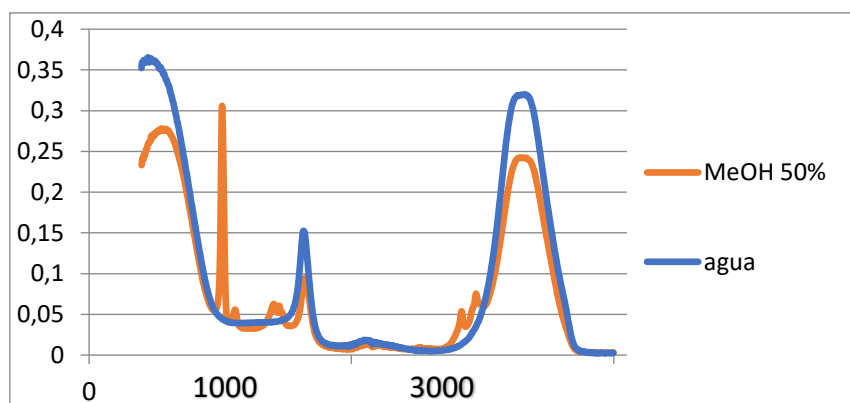


Figura VIII-110. Espectros IR para agua pura y una mezcla metanol-agua al 50%.

Para el análisis cuantitativo de la mezcla binaria, se ha procedido realizando un calibrado mediante una recta de calibración identificando la altura del pico C-O para mezclas agua-metanol de diferentes concentraciones obteniéndose:

Tabla 11. Señal de pico C-O relacionado con la concentración de metanol.

MOL/L MEOH	%MEOH	SEÑAL DEL PICO C-O
0	0	0,044
6,2	25	0,175
12,4	50	0,305
24,72	100	0,582

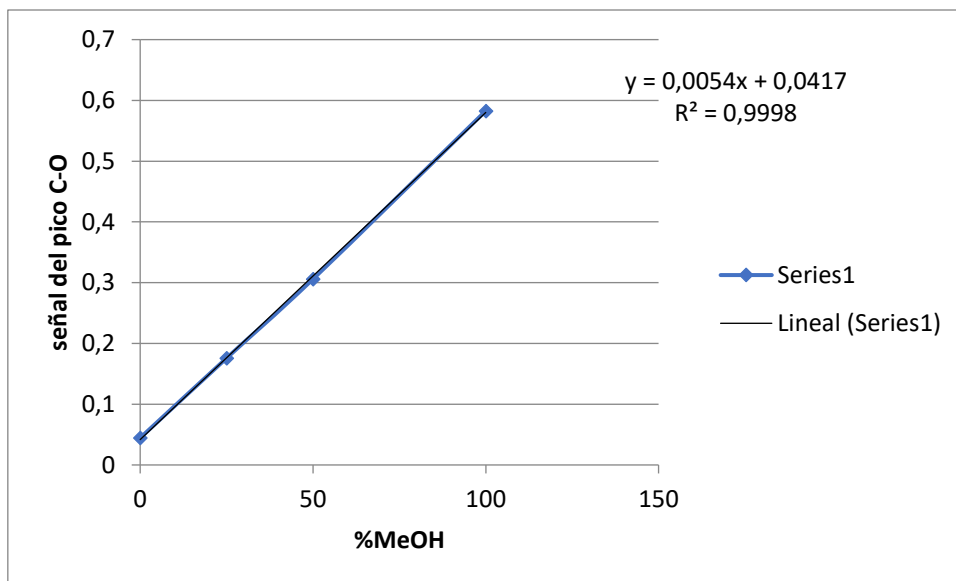


Figura VIII-211. Recta de calibración para equipo IR.

En la recta de calibrado Figura 6 se observa como existe una muy buena regresión entre los datos obtenidos. Por lo que a la hora de calcular la cantidad de metanol y agua que se obtienen en el retenido y en el permeado de los experimentos de permeación, se podrá utilizar la ecuación 1.

$$\text{Señal de IR} = 0,005384(\%MeOH) + 0,04171 \quad (\text{Ec. 1})$$

ANEXO IX: PRUEBAS DE PUNTO DE BURBUJA

Previamente a los experimentos de permoporimetría y para conocer de manera aproximada el tamaño de los defectos de las membranas de estudio se realizaron ensayos de punto de burbuja.

La prueba de punto de burbuja está diseñada para determinar la presión a la que se observa una corriente continua de burbujas a través de la membrana. Para realizar una prueba del punto de burbuja, se introduce una corriente de gas en la parte interior de la membrana tubular, mientras la totalidad de la membrana se encuentra sumergida en agua destilada. Cuando se aplica presión de gas a un lado de la membrana, el gas no atraviesa los poros en los que la fuerza de capilaridad debida a tensión superficial del agua es mayor que la presión. A medida que aumenta la presión del gas en el interior de la membrana, llegará un momento en el cual la presión aumenta lo suficiente como para expulsar el agua de uno o más poros que establecen un camino para el flujo de aire. La presión a la que se puede observar ese flujo constante se conoce como el punto de burbuja, y puede relacionarse con el tamaño de los poros más grandes por:

$D_p = 6/P$ donde d_p es el tamaño de poro en micras y P la presión en bar. .

Los resultados experimentales para las diferentes membranas pueden observarse en las figuras Figura, Figura, Figura, Figura y Figura

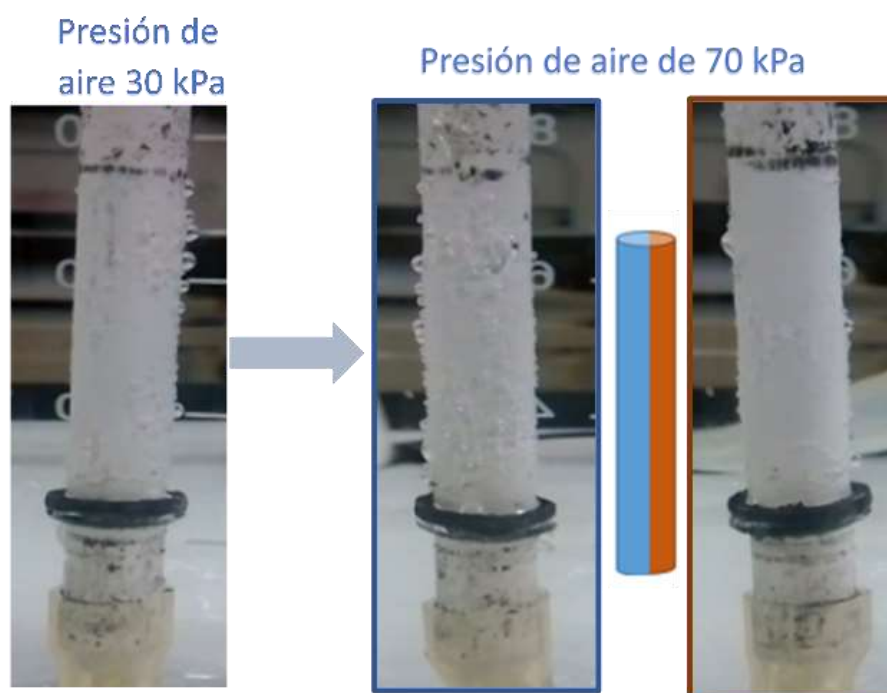


Figura IX-1. M-77 tras haber estado sumergida en agua 15 minutos.

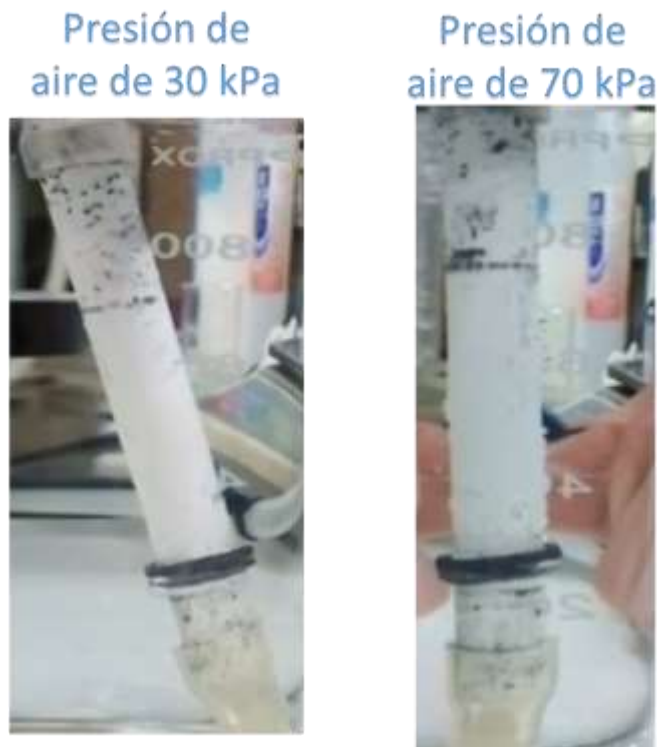


Figura IX-2. M-77 tras haber estado sumergida en agua durante 3h.

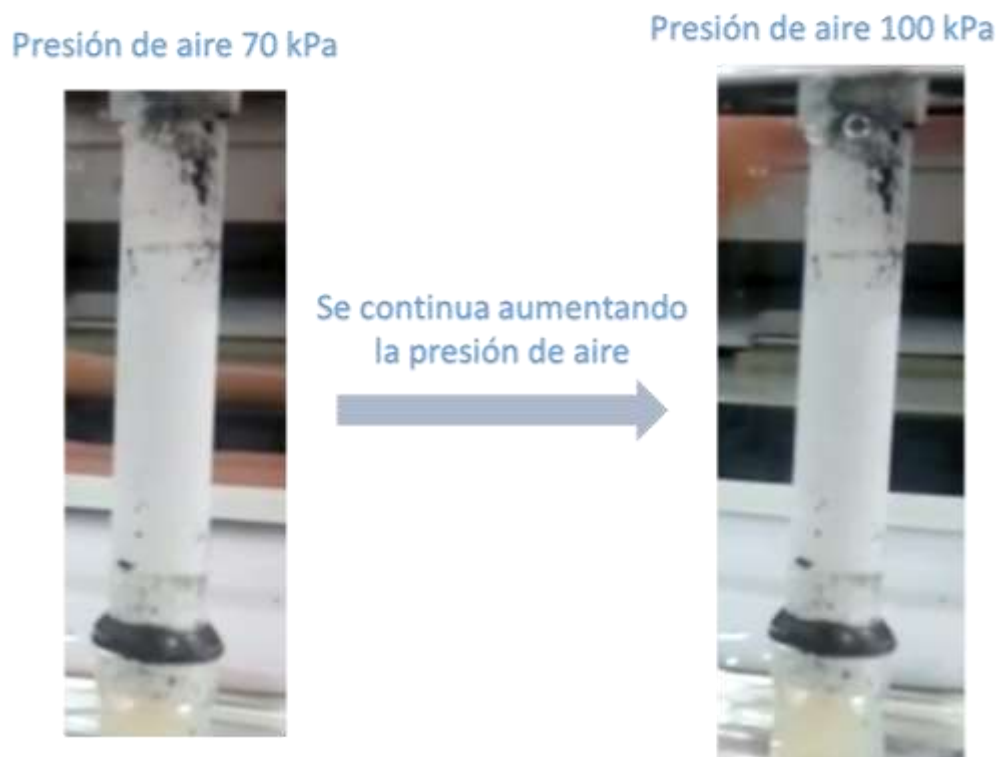


Figura IX-3. T-02 tras haber estado mojada 3h.

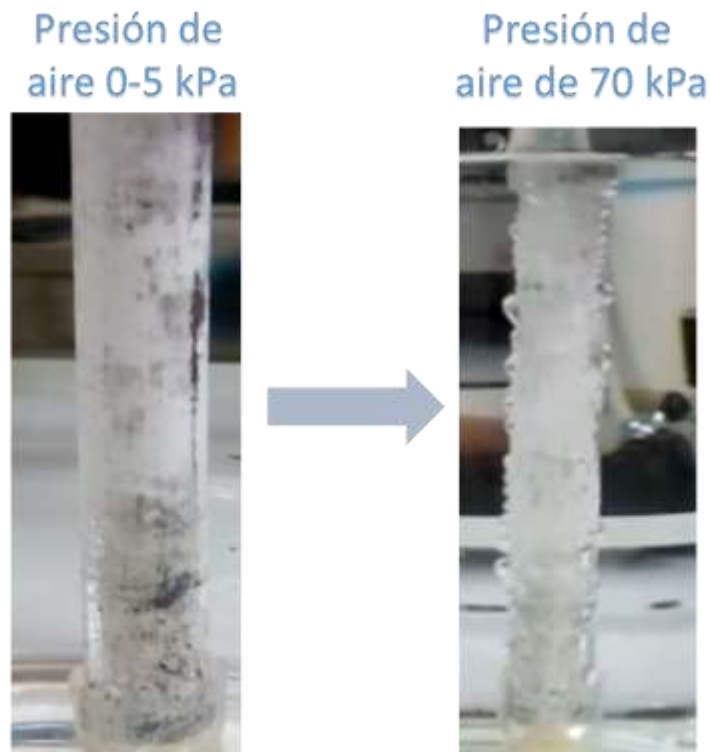


Figura IX-4. T-03 tras haber estado sumergida en agua 15 minutos.



Figura IX-5. T-03 Tras haber estado sumergida 3 h.

Lo más destacado de los resultados experimentales es que las burbujas parecen salir únicamente por un lado de la membrana para todas las membranas probadas, a excepción de la membrana T-02 en la que no se consiguió alcanzar el punto de burbuja.