



Universidad de Cantabria

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación**

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular



**“Preparación y caracterización de membranas planas y de fibras
huecas para la separación de CO₂”**

**“Preparation and characterization of flat and hollow fiber
membranes for CO₂ separation”**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctora por la Universidad de Cantabria

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos
(BOE núm. 16, de 19 de enero de 2015. RUCT: 5601000)

Ana Fernández Barquín

Directores de Tesis:

Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías
Dra. Clara Casado Coterillo

Santander, marzo 2018

La Tesis Doctoral se presenta como un resumen de trabajos elaborados para su publicación en revistas científicas incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*, siguiendo la normativa existente en la Universidad de Cantabria y en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular referente a la elaboración de Tesis Doctorales por compendio de artículos. Durante la elaboración de la Tesis Doctoral se ha realizado una estancia predoctoral de tres meses de duración (enero – abril 2017) en el grupo de investigación “Difusión en polímeros y separación de membranas” de la Universidad de Bolonia (Italia), bajo la supervisión de la Dra. Maria Grazia De Angelis.

A continuación, se listan las publicaciones que forman parte de la presente tesis:

Compendio de artículos publicados:

1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chemical Engineering & Technology*. 38, 4, 658 – 666.
2. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*. 157, 102 – 111.
3. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Advances*. 5, 102350 – 102361.
4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. 2017. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed- Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. *Chemical Engineering & Technology*. 40, 5, 997 – 1007.
5. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2017. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. *Separation and Purification Technology*. 188, 197 – 205.
6. Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M.G., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of Zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes. *RSC Advances*. 8, 3536-3546.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España a través de los proyectos CTQ2012-31229 "*Nuevas membranas selectivas para la separación de CO₂*" y CTQ2016-76231-C2-1-R "*Diseño multiescala de procesos de captura y utilización de dióxido de carbono*".

Durante la ejecución del presente trabajo, su autora, Ana Fernández Barquín, ha disfrutado de un contrato predoctoral para la formación de doctores del Ministerio de Economía y Competitividad de España concedido por resolución de 4 de diciembre de 2013, con referencia BES-2013-064266. Asimismo, Ana Fernández Barquín ha disfrutado de una ayuda a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves del Ministerio de Economía y Competitividad de España concedida por resolución de 7 de junio de 2017, con referencia EEBB-I-17-12097, para la realización de una estancia breve de investigación de tres meses de duración en la *Università di Bologna* (Italia).

Por todo ello, se expresa el más sincero agradecimiento hacia dichas instituciones y entidades.

A mis padres

Agradecimientos

Ha llegado el momento en el que es inevitable acordarse de todas las personas sin cuya ayuda, consejo y apoyo no hubiese sido posible la realización de esta tesis. A todas ellas, gracias.

En primer lugar, me gustaría agradecer la invaluable labor de mis directores de tesis, así como la confianza que han depositado en mí durante todos estos años. Al Prof. Dr. Ángel Irabien por su competencia profesional, todo su apoyo y el rigor científico con el que ha guiado esta tesis. A la Dra. Clara Casado Coterillo, por transmitirme su pasión por la investigación y por su gran ayuda y entrega para que este trabajo siguiera adelante.

A la Dra. Maria Grazia de Angelis, por haberme dado la oportunidad de trabajar con su grupo en la Universidad de Bolonia y por toda su dedicación y amabilidad. A todos los miembros del grupo "*Diffusion in Polymers and Membrane Separation*", siempre que lo necesité estuvieron dispuestos a ayudarme, en especial a Andrea, por hacerme sentir como en casa. *Grazie mille!*

Asimismo, me gustaría agradecer la formación académica recibida por todos los profesores del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, así como todos sus consejos. A la Prof. Dra. Raquel Ibáñez, por darme la oportunidad de iniciarme en la investigación. También quiero dar las gracias a los técnicos de laboratorio y al Personal de Administración y Servicios por las labores técnicas y de gestión que han facilitado mi trabajo.

A todos mis compañeros y amigos de doctorado con los que he tenido la suerte de compartir estos años y han hecho que el día a día fuera más que agradable. En especial a Paula, quien me ha acompañado desde que empecé la carrera. Parece que fue ayer nuestro primer día de clase. A Gema, Iván y Sara, por haber estado siempre dispuestos a echarme una mano y por los grandes momentos del café.

Gracias a los extraordinarios compañeros de despacho que he tenido. A Manuel, por toda su ayuda. A Isa y Andrés, por todos los momentos compartidos. A Lucía, por haberme ayudado y aconsejado siempre que lo he necesitado, sin ti no hubiera sido lo mismo. A Aitor y Guillermo, últimos en llegar, ¡os deseo mucha suerte!

A todos mis amigos, por ser como son, en especial a Clara, por estar siempre ahí, pase lo que pase, eres parte de mi familia.

A David, por todo su apoyo, por ayudarme a desconectar, estar siempre dispuesto a sacarme una sonrisa y hacerme sentir especial, ha sido clave en el día a día. Por todo lo que hemos compartido y lo que nos queda.

Finalmente, quiero dar las gracias a toda mi familia, por su cariño y confianza y muy especialmente, a mis padres y a mi hermana Raquel, quienes me han enseñado lo más importante. Por todo el amor que recibo de ellos, sin el cual no hubiera podido conseguir nada y por su apoyo incondicional.

A todos, ¡MUCHAS GRACIAS!

Índice

ÍNDICE

RESUMEN / <i>ABSTRACT</i>	1
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO	7
1.1. Problemática de la captura de CO ₂	9
1.1.1. La tecnología de membranas en la separación de dióxido de carbono en post-combustión	11
1.1.2. Membranas selectivas en la separación de CO ₂ : membranas de matriz mixta	15
1.2. Importancia del cambio de geometría para la separación de CO ₂	24
1.3. Integración de membranas en el proceso de separación de CO ₂ /N ₂	26
1.4. Influencia del vapor de agua en la separación CO ₂ /N ₂	29
1.5. Objetivos y estructura de la tesis	30
1.6. Referencias del Capítulo 1	31
CAPÍTULO 2. DESARROLLO	47
2.1. Preparación y caracterización de membranas selectivas al CO ₂ , mecánica y térmicamente resistentes	49
2.1.1. Metodología experimental	49
2.1.2. Resultados	58
2.2. Estudio del cambio de geometría en la separación CO ₂ /N ₂	78
2.2.1. Metodología experimental	78
2.2.2. Resultados	81
2.3. Evaluación experimental y modelado de la separación de CO ₂ /N ₂	91
2.3.1. Metodología experimental	91
2.3.2. Resultados	95
2.4. Estudio de la influencia del vapor de agua en la separación de CO ₂ /N ₂	104
2.4.1. Metodología experimental	104
2.4.2. Resultados	106
2.5. Nomenclatura del capítulo 2	118
2.6. Referencias del capítulo 2	120

CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES / CHAPTER 3. CONCLUSIONS	135
3.1. Conclusiones	137
3.2. Trabajo futuro	140
3.1. <i>Conclusions</i>	141
3.2. <i>Further work</i>	144
CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / CHAPTER 4. SCIENTIFIC ARTICLES	145
4.1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO ₂ /N ₂ Separation. Chem. Eng. Technol. 38, 4, 658 – 666.	147
4.2. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO ₂ /N ₂ separation. Sep. Purif. Technol. 157, 102 – 111.	159
4.3. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO ₂ /N ₂ separation. RSC Adv. 5, 102350 – 102361.	171
4.4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. 2017. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed- Matrix Composite Membranes for CO ₂ Separation with Temperature. Chem. Eng. Technol. 40, 5, 997 – 1007.	185
4.5. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2017. Separation of CO ₂ -N ₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. Sep. Purif. Technol. 188, 197 – 205.	199
4.6. Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M.G., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of Zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes. RSC Adv. 8, 3536 – 3546.	211
ANEXO	225
A.1. Comunicaciones a congresos relativas a la presente tesis doctoral	227
A.2. Otra producción científica	228
A.2.1. Artículos científicos	228
A.2.2. Comunicaciones a congresos	228
A.3. Modelo matemático	229

Resumen

Abstract

RESUMEN

El dióxido de carbono se considera el principal gas contribuyente al efecto invernadero y al cambio climático. Durante los últimos años la concentración de este gas en la atmósfera ha aumentado considerablemente, de 280 ppm en la era preindustrial hasta 403 ppm en 2016. Una manera de reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera es la captura, almacenamiento y uso de CO₂ (CCUS).

La tecnología de membranas presenta una serie de ventajas respecto a las técnicas convencionales de captura de CO₂, lo que ha dado lugar a que el número de investigaciones sobre el desarrollo de membranas para la separación de gases se haya disparado en las últimas décadas. Para constituir una alternativa en captura de CO₂, las membranas tienen que presentar buenas propiedades térmicas y mecánicas, así como ser suficientemente robustas en operaciones a largo plazo y presentar altas permeabilidades y selectividades.

En este contexto, la presente tesis doctoral tiene como objetivo la preparación y caracterización de membranas robustas con elevada permeabilidad y selectividad en la separación de CO₂/N₂, así como el estudio del cambio de geometría de membranas planas a membranas compuestas de fibras huecas y su integración en procesos de captura de CO₂ en post-combustión.

Se han preparado membranas de matriz mixta (MMM) basadas en polímeros de elevada permeabilidad, el poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP) y el quitosano (CS), dopadas con componentes de elevada afinidad por el CO₂ como zeolitas, líquidos iónicos y MOFs, para aumentar la selectividad CO₂/N₂, así como la resistencia térmica y mecánica. Se ha estudiado la influencia de la composición de estas membranas, así como la influencia de la temperatura en la separación de CO₂/N₂ y se han caracterizado mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, análisis termogravimétricos y experimentos de permeación de CO₂ y N₂. Además, se han validado las propiedades intrínsecas de transporte de gases a través de MMM mediante un modelado, basado en el modelo de Maxwell modificado, que considera la influencia de la temperatura, la composición, el tamaño y tipo de partículas de relleno.

Se ha estudiado el cambio de geometría de las MMM con mejor comportamiento en la separación CO₂/N₂ en configuración no soportada (permeabilidad y selectividad más altas) y mayor resistencia térmica, recubriendo soportes poliméricos compatibles en geometría plana y de fibra hueca. Se ha tenido en cuenta la reducción del espesor de la capa selectiva, así como la influencia de la temperatura para mantener la alta permselectividad y estabilidad térmica en las configuraciones de membrana avanzadas. Para ello, se ha realizado un estudio del número de recubrimientos necesarios, así como de la concentración y viscosidad de la disolución híbrida para conseguir una metodología de preparación reproducible.

Con el fin de dar relevancia a la integración de nuevas membranas en procesos de separación de CO₂, se ha evaluado el comportamiento de las MMM desarrolladas en esta tesis

introduciéndolas en un sistema experimental de dos etapas de membrana en serie en la separación de mezclas de CO₂/N₂, en todo el rango de concentración y considerando el efecto de la temperatura en la segunda etapa y el tipo de material de membrana (permeabilidad, selectividad) en cada etapa. Se ha desarrollado un modelo matemático que valida estos resultados experimentales y se ha estimado el área de membrana necesaria para alcanzar una eficacia de recuperación de CO₂ del 70% y una pureza de permeado del 90% de CO₂.

Finalmente, con el objetivo de comprobar el efecto de impurezas en las corrientes de gas, se ha estudiado la influencia del vapor de agua en las membranas preparadas en esta tesis sobre su permeabilidad de CO₂ y N₂.

ABSTRACT

Carbon dioxide is considered one of the major contributors to the greenhouse effect and global warming. During last years, CO₂ concentration in the atmosphere has risen considerably, from 280 ppm in the pre-industrial era to 403 ppm in 2016. Carbon capture, utilization and storage (CCUS) is considered one way to reduce the CO₂ atmospheric emissions.

Membrane technology presents some advantages over conventional CO₂ capture technologies, which has led to the exponential increment of the interest of research in membrane gas separation in the last decades. In order to constitute an alternative in CO₂ capture, membranes have to meet good thermal and mechanical properties, as well as be robust enough to long-term operations and present high permeabilities and moderate selectivities.

In this context, this thesis aims at the preparation and characterization of robust membranes with high permeability and selectivity in CO₂/N₂ separation, as well as the study of the change of geometry from flat to composite hollow fiber membranes and their integration in post-combustion CO₂ capture processes.

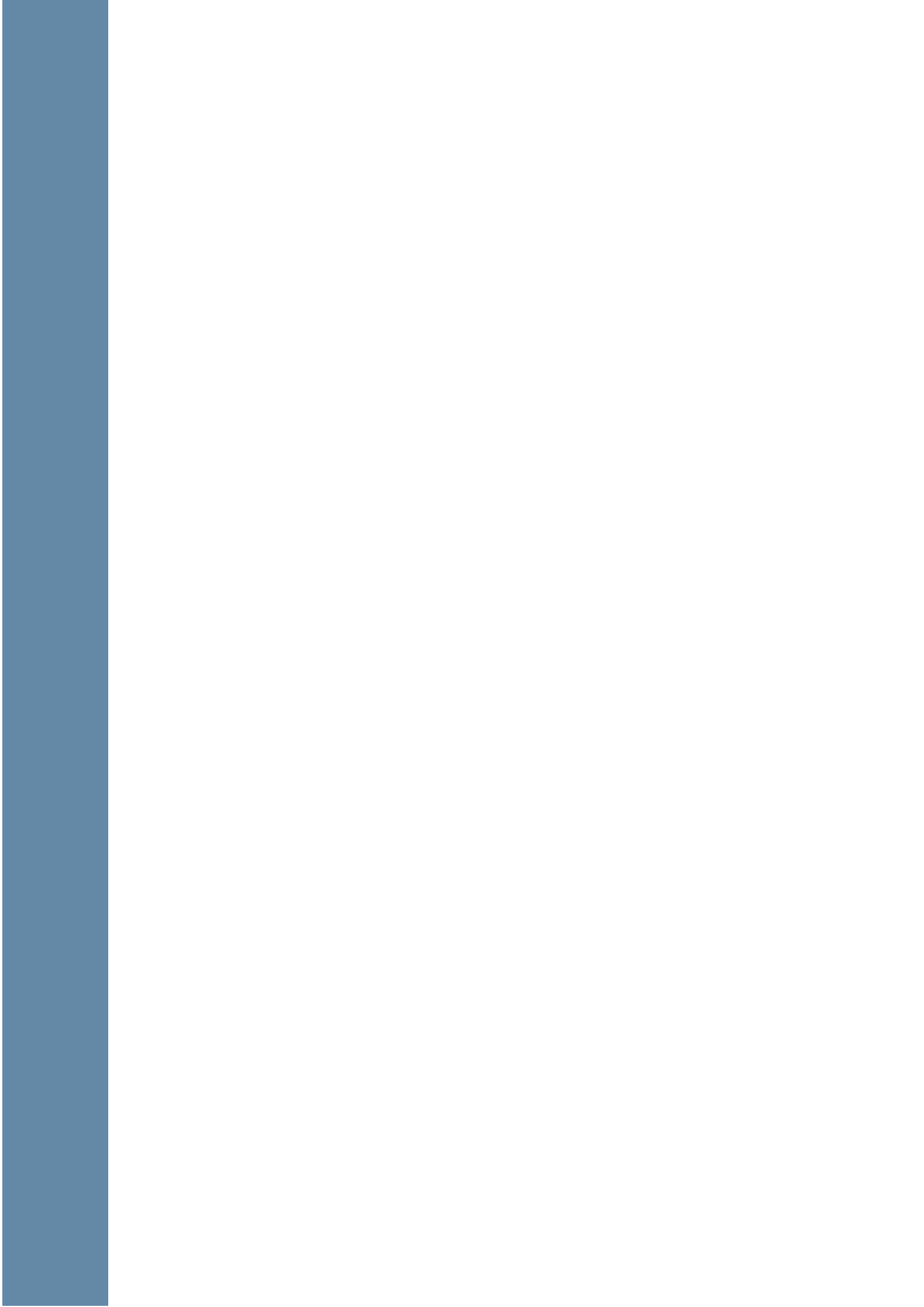
Mixed matrix membranes (MMM) have been prepared from highly permeable polymers, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) and chitosan (CS), filled with small amount of other components with high affinity for CO₂, such as zeolites, ionic liquids and MOFs, in order to increase the CO₂/N₂ selectivity, as well as the thermal and mechanical stability. The influence of membrane composition and temperature has been studied in the CO₂/N₂ separation. Membranes have been characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and CO₂ and N₂ permeation experiments. Besides, the intrinsic properties of gas transport through MMM have been validated through a modified Maxwell model that considers the influence of temperature, composition, size and type of filler particles, and the crystallinity of the polymer.

The change of geometry of the best CO₂ permselective and thermally resistant self-standing MMM has been studied by coating flat and hollow fiber polymer and compatible supports. The reduction of the selective layer thickness and the influence of temperature to keep the high permselectivity and thermal stability in advanced membrane configurations have been taken into account in the gas separation performance.

In order to give relevance to the integration of new membranes in CO₂ separation processes, the binary CO₂/N₂ separation performance of the MMM developed in this thesis has been evaluated in an experimental two-stage membrane system with a different membrane material in each stage. A mathematical model that validates these experimental results has been developed and the membrane area to achieve a 70% CO₂ removal efficiency and a 90% CO₂ purity has been estimated.

In order to account for the impurities in gas streams, the influence of water vapor in the permeability of the newly developed membranes has been studied.

1. Planteamiento



CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO

1.1. Problemática de la captura de CO₂

El cambio climático y el calentamiento global son dos de los mayores problemas ambientales que existen actualmente, derivados del aumento del consumo de combustibles fósiles que da lugar a que haya altos niveles de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El cambio climático es un cambio duradero e irrevocable en las condiciones climáticas reconocidas por las variaciones en la temperatura atmosférica, la precipitación, la calidad del aire, el viento y otros indicadores (Nanda et al., 2016). Esto ha provocado la experiencia de varios fenómenos meteorológicos extremos en todo el mundo, que en su mayoría se atribuyen a factores antropogénicos (Broecker, 1975). Durante el último siglo se produjo un aumento considerable de la población y una gran industrialización, lo que ha dado lugar a mayor utilización de materias primas, un elevado consumo de energía e impactos ambientales.

El dióxido de carbono (CO₂) se considera el principal gas de efecto invernadero que contribuye al cambio climático (Haszeldine, 2009; Zhao et al., 2016). La concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado más de 100 partes por millón (ppm) en el último siglo, pasando de 280 ppm en los niveles preindustriales a llegar a alcanzar 384 ppm en 2007 (Merkel et al., 2010; Zhao et al., 2016). Además, la Organización Meteorológica Mundial (OMM) ha publicado, recientemente, en su boletín anual que en el año 2016 la concentración atmosférica de CO₂ alcanzó las 403,3 ppm, superando de nuevo los 400 ppm, que se alcanzaron por primera vez en el año 2015. Además, el Panel Internacional del Cambio Climático (IPCC, 2016) predijo que, de seguir con la tendencia actual, la concentración de CO₂ en la atmósfera habrá superado los 570 ppm para el año 2100 (Yang et al., 2008). En la Conferencia de París sobre el Clima (COP21), celebrada en diciembre de 2015, 195 países firmaron un acuerdo para la Acción Climática. El Acuerdo establece un plan de acción mundial que pone el límite del calentamiento global muy por debajo de 2°C, con el fin de evitar las consecuencias del cambio climático (Comisión Europea, 2018).

Las centrales eléctricas de combustibles fósiles son las principales fuentes emisoras de CO₂ a nivel mundial, suponiendo más del 40% de las emisiones antropogénicas de CO₂ (Bains et al., 2017; Czyperek et al., 2010), además de la quema de gas, el transporte y la producción de cemento (Abanades et al., 2015; Luis et al., 2012; Maas et al., 2016, EPA 2017).

Por tanto, algunos de los principales retos de la Unión Europea (UE) en el siglo XXI son satisfacer las necesidades energéticas de la población, así como desarrollar tecnologías que sean capaces de capturar el CO₂ a partir de los gases de combustión de las centrales eléctricas, para abordar la preocupación del calentamiento global (Comisión Europea, 2017).

La captura, almacenamiento y uso de CO₂ (CCUS) es una alternativa reciente propuesta para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera (Bains et al., 2017; Stolten y Scherer, 2011). El

proceso CCUS consta de tres etapas, en la primera se captura el CO₂ de la fuente emisora, separándose de otros componentes y es concentrado y comprimido a 100 – 150 bares. Posteriormente, el CO₂ capturado se transporta hasta el lugar de almacenamiento y finalmente el gas se almacena (Page et al., 2009; Ramasubramanian et al., 2012; Rubin et al., 2012). Además, mediante la captura y uso del CO₂, este se puede emplear como materia prima, ya que una vez en concentración suficiente tiene el potencial para ser utilizado como reactivo en la fabricación de combustibles, carbonatos, polímeros y productos químicos, ser usado como CO₂ supercrítico o en aplicaciones alimentarias y así contribuir a una economía circular en la que el CO₂ proveniente de emisiones antropogénicas se pueda valorizar y servir como materia prima para obtener productos de valor añadido (Del Castillo et al., 2014; García-Herrero, 2015; Merino-García et al., 2016).

Existen tres vías principales para la captura de dióxido de carbono, cada una de las cuales implica una separación de un par de gases principal (Lecomte et al., 2017). En la figura 1.1 se muestra un esquema de las tres principales rutas de captura de CO₂.

Post-combustión: La captura en post-combustión consiste en extraer el CO₂ que está diluido en el gas de combustión. Actualmente, la tecnología convencional empleada en post-combustión es la absorción química con aminas, principalmente monoetanolamina (MEA).

Pre-combustión: La captura en pre-combustión implica conversión del gas de combustión en el gas de síntesis, que se hace reaccionar con vapor para convertir el CO en CO₂ o en otras sustancias orgánicas. El proceso produce una corriente de alta concentración de CO₂ que se puede eliminar por absorbentes físicos.

Oxicombustión: En los procesos de oxicombustión el combustible es quemado en presencia de oxígeno de elevada pureza dando una corriente compuesta principalmente por CO₂ y agua. El CO₂ es recuperado mediante condensación del vapor de agua. La tecnología convencional que se usa es la destilación criogénica.

Actualmente, la única opción demostrada de captura de CO₂ para ser implementada a larga escala es la post-combustión (Kuramochi et al., 2012), ya que permite un redimensionado de las plantas, es decir, mínimas modificaciones del proceso y equipamiento de combustión. Por lo tanto, la post-combustión es la estrategia en la que se ha centrado esta tesis.

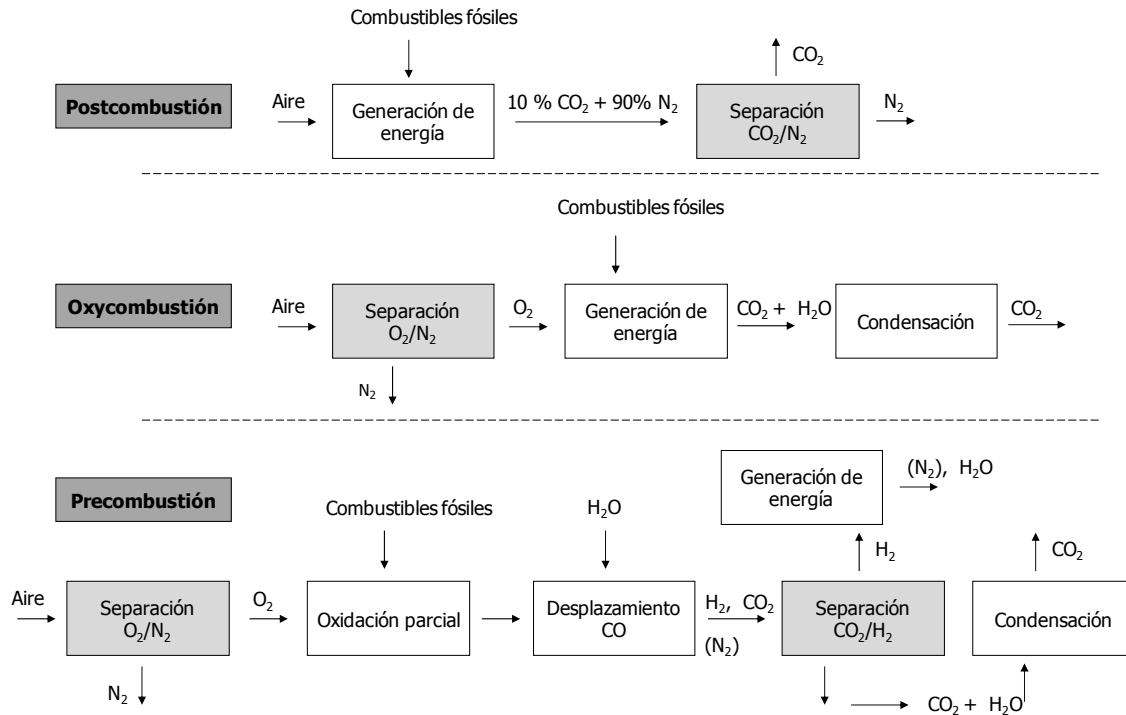


Figura 1.1. Estrategias de captura de CO₂. (Adaptado de Cyperek et al. (2010)).

1.1.1. La tecnología de membranas en la separación de dióxido de carbono en post-combustión

La captura de CO₂ de los gases de post-combustión presenta una serie de retos debido a las propiedades de estas corrientes de gases, como son la baja presión parcial del gas, la baja concentración de CO₂, la pequeña diferencia entre el tamaño de las distintas moléculas de gas y el gran volumen de los gases de combustión. La corriente de gases generada en la combustión se compone principalmente de entre 10 – 15% de CO₂, 70 – 75 % de N₂, 10 – 14 % de vapor de agua, 3 – 4 % de O₂ y otros componentes en menores cantidades (CO, NO_x, SO_x, Ar, ...). Todos estos factores, como la presencia de humedad, además de la temperatura de la corriente, reducen la eficacia de las tecnologías convencionales de captura de CO₂ (Maas et al., 2016; Zhao et al., 2016).

Actualmente, las plantas de captura de CO₂ de post-combustión más maduras se basan en la absorción mediante disolventes químicos, principalmente aminas (Zhao et al., 2016). La primera planta a gran escala de captura de CO₂ está en operación desde 2014 en Saskatchewan, (Canadá) (Lecomte et al., 2017). Sin embargo, la absorción química con aminas presenta una serie de problemas como son los altos requerimientos energéticos (Chabanon et al., 2015), las pérdidas o desactivaciones de los disolventes (Rochelle, 2012), el manejo de líquidos corrosivos, e incluso la producción secundaria de CO₂ (Favre, 2007), así como los grandes volúmenes de

equipos necesarios (Wang et al., 2015). Por lo tanto, estos problemas, junto con sus altos costes, dan la oportunidad al desarrollo de nuevas tecnologías emergentes para la captura de CO₂ (Bhown, 2014; Low et al., 2013).

La tecnología de membranas se ha estudiado durante la última década como una alternativa a los procesos convencionales de captura de CO₂. Una membrana es una barrera semipermeable que permite el paso preferencial por uno de los componentes de una mezcla. En la figura 1.2 se muestra un esquema de la separación de una corriente de gases basado en una membrana selectiva. Por lo tanto, la tecnología de membranas presenta una serie de ventajas respecto a las técnicas convencionales como la simplicidad mecánica, facilidad de escalado, bajo consumo de energía o simplicidad de operación (Roussanaly et al., 2016).

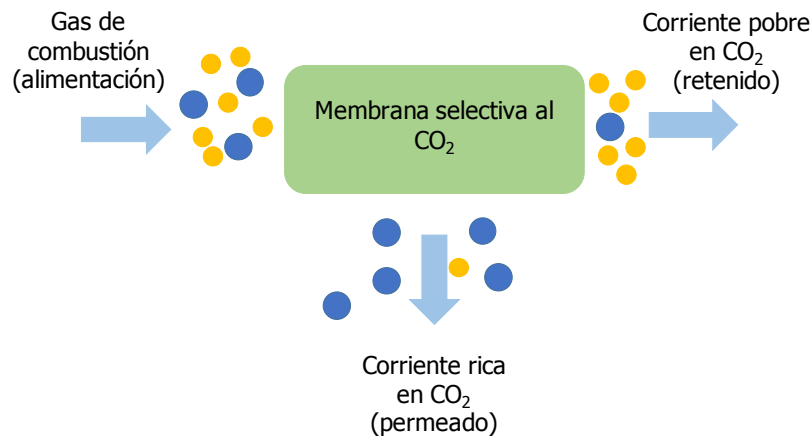


Figura 1.2. Esquema de un proceso general de separación de gases con membranas. (Adaptado de Zhai y Rubin, (2013)).

La membrana debe presentar buen comportamiento frente a una separación dada y ser lo suficientemente robusta para operaciones a largo plazo (Bredesen et al., 2004). Además, debe presentar altos valores de permeabilidad (productividad), así como buenos valores de selectividad para su utilidad en aplicaciones industriales de separación de gases (Zhang et al., 2013). Una alta permeabilidad hace que disminuya el área de membrana requerida para tratar un caudal de gas dado, mientras que una selectividad (grado de separación) alta implica mayor pureza del gas en el permeado. Es por ello que los principales criterios a la hora de seleccionar el material de membrana son que presente un elevado flujo de permeación y una alta selectividad. Otros factores importantes son que posea una buena resistencia mecánica y térmica, así como buena reproducibilidad a la hora de la fabricación y un buen comportamiento frente a impurezas (Park et al., 2017). Materiales de membrana que sean estables en la presencia de vapor de agua a temperaturas de hasta 473 K serían excelentes candidatos para ser empleados en procesos de captura de post-combustión. Sin embargo, su integración en procesos de separación a alta temperatura sigue siendo un reto. Por lo tanto, el tipo de material de membrana utilizado es tan

importante como las condiciones del proceso para obtener un buen comportamiento en la separación de CO₂ (Koros, 2002; Low et al., 2013).

Actualmente, las membranas de separación de gases disponibles a escala comercial para la captura de CO₂ todavía se limitan a estudios en plantas piloto (Lin et al., 2014; Pohlmann et al., 2016; Scholes et al., 2012). La sensibilidad de los materiales de membrana existentes frente a condiciones adversas, como la temperatura, la presión o la presencia de impurezas, ha impedido, hasta ahora, el desarrollo de la tecnología de membranas a niveles altos de TRL (niveles de madurez de la tecnología) y justifica una búsqueda mundial del desarrollo de materiales de membrana (Roussanaly et al., 2016) y diseño de procesos (Gabrielli et al., 2017; Mat y Lipscomb, 2017).

Las membranas inorgánicas, como las membranas de zeolita o las cerámicas (Bredesen et al., 2004), se han estudiado durante las últimas décadas, debido a la capacidad de las partículas inorgánicas de discriminar entre moléculas pequeñas, así como debido a su estabilidad química y térmica (Gascón et al., 2012). Sin embargo, su aplicación como membranas de separación de gases a nivel industrial está fuertemente limitada debido a las dificultades de fabricación que presentan, lo que complica su reproducibilidad y elevado coste. Muchos estudios se han basado en las características básicas de estas membranas y, sin embargo, se sabe poco sobre su aplicación en procesos a gran escala (Li et al., 2015; Rangnekar et al., 2015). Además, la fabricación de las membranas inorgánicas y su incorporación en módulos de membrana, es, todavía, demasiado cara para competir con los módulos de membranas poliméricas actuales, cuya fabricación es más sencilla (Scholes et al., 2012).

Es por ello que actualmente, los polímeros son los materiales de membrana más avanzados para procesos de separación de CO₂ (Ramasubramanian et al., 2012). Sus principales ventajas son su bajo precio, buena reproducibilidad y facilidad de fabricación, comparada con las membranas inorgánicas (Adewole et al., 2013).

Sin embargo, a pesar de que hay varias membranas poliméricas comerciales como se muestra en la tabla 1.1 (Brinkmann et al., 2015) y existen trabajos con plantas piloto (Brinkmann et al., 2015; Pohlmann et al., 2016), aún no son una alternativa para la captura de CO₂ a gran escala (Ramasubramanian et al., 2013). Esto es debido a problemas relacionados con la resistencia química y mecánica, así como a su comportamiento en presencia de vapor de agua (Khulbe et al., 2016), su resistencia a ambientes severos de pH (Powell y Qiao, 2006) y a que sufren plastificación por el CO₂ (Lee et al., 2010; Suleman et al., 2016), lo que genera incertidumbre respecto a la estabilidad a largo plazo.

Tabla 1.1. Membranas poliméricas comerciales para la captura de CO₂.

Membrana	Proveedor	Material de la membrana
Polyactive ®	GKSS (Alemania)	Silicona
PDMS 4060	Sulzer (Alemania)	Polidimetilsiloxano
Separex	UOP (EE.UU.)	Acetato de celulosa
Polaris ®	MTR (EE.UU.)	Silicona
PEEK-SEP™	PoroGen Corp. (EE.UU.)	Poli(éter éter quetona)

La permeación de gases a través de las membranas poliméricas tiene lugar por el mecanismo de disolución-difusión, mediante el cual el gas se adsorbe en el lado de alimentación de la membrana, se difunde a través del espesor de esta y se desorbe en el lado del permeado (Baker, 2004; Wijmans y Baker, 1995). La permeabilidad (P) representa la cantidad de moléculas de gas que atraviesan a una unidad de área de la membrana por unidad de tiempo y se define mediante la ecuación (1.1), donde D es el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad. La difusividad es un factor cinético y define la movilidad de las moléculas que pasan a través del volumen libre (espacio disponible del polímero que no está ocupado por la cadena polimérica) de la membrana, mientras que la solubilidad es un factor termodinámico relacionado con el número de moléculas disueltas en el polímero y depende, principalmente, de la solubilidad de los gases en el material de la membrana, y por tanto define la afinidad de estos con la matriz polimérica.

$$P = D \cdot S \quad (1.1)$$

Las membranas poliméricas se suelen clasificar como viscoelásticas o vítreas dependiendo del valor de su temperatura de transición vítrea. El transporte de gases de las membranas viscoelásticas se basa, generalmente, en la solubilidad, mientras que el de las membranas vítreas, en la difusividad (Robeson et al., 2015).

Además, las membranas poliméricas presentan un compromiso entre su permeabilidad y selectividad en una separación de gases específica. De tal forma que una membrana que tiene una permeabilidad elevada tiende a presentar una selectividad baja y, viceversa (Park et al., 2017). Robeson (2008, 1991) resumió la información publicada sobre las membranas poliméricas en términos de selectividad de pares de gases y su permeabilidad, proponiendo un límite superior que se ha convertido en referencia y punto de partida para la comparación y el desarrollo de nuevos materiales. En la figura 1.3 se muestra el diagrama de Robeson para la separación CO₂/N₂ publicado en 2008.

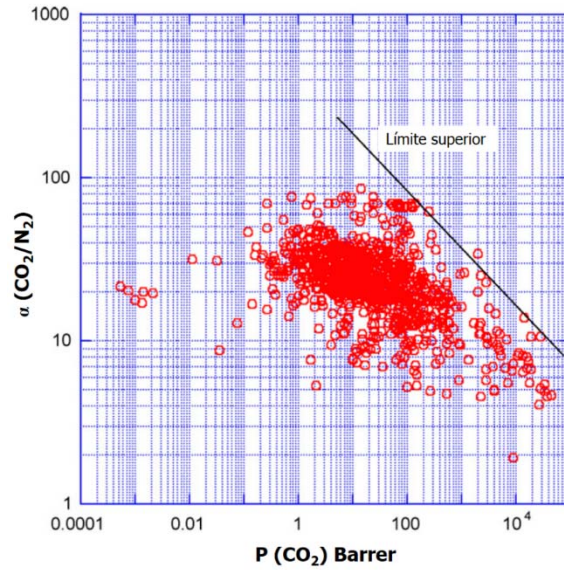


Figura 1.3. Diagrama de Robeson para la separación CO_2/N_2 (Robeson, 2008).

1.1.2. Membranas selectivas en la separación de CO_2 : membranas de matriz mixta

La investigación con las membranas de matriz mixta (MMM) está emergiendo en las últimas décadas para hacer frente a los retos de la captura de CO_2 (Rezakazemi et al., 2014), ya que combinan el efecto de tamizado molecular y las propiedades adsorbentes de la fase dispersa de relleno con la buena procesabilidad de la matriz continua de polímero, para obtener un nuevo material con propiedades mecánicas y funcionales mejoradas (Jusoh et al., 2016; Vinoba et al., 2017). Durante el transcurso de esta tesis se han publicado más de 20 revisiones de MMM o de membranas para la captura de CO_2 (Jamil et al., 2016; Jusoh et al., 2016; Khalilpour et al., 2015; Khulbe et al., 2016; Rezakazemi et al., 2014; Vinoba et al., 2017).

En la figura 1.4 se muestra un esquema de una MMM de dos componentes para la separación de CO_2 y N_2 .

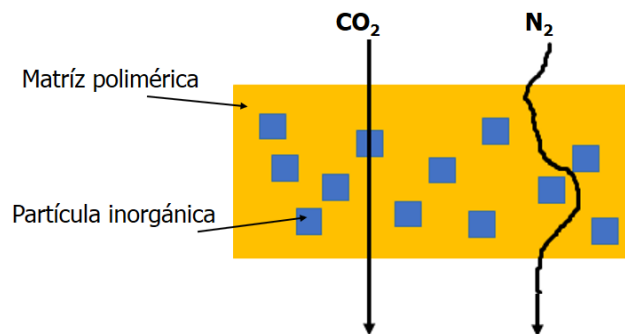


Figura 1.4. Esquema de una MMM. Adaptado de Chung et al. (2007).

La selección de los componentes de la membrana, tanto de la matriz polimérica continua, como de los rellenos dispersos, es crucial en el desarrollo de MMM (Mahajan et al., 2002; Yuan et al., 2016). El tamaño, forma, composición y la dispersión de las partículas, así como la interfase entre estas y la matriz polimérica son muy importantes en la reproducibilidad y en la ausencia de defectos de las MMM (Dong et al., 2013; Zhou et al., 2017). Además, la cantidad de las partículas no debe superar un cierto nivel o carga, que depende del tipo de partícula o relleno introducido y su afinidad con la matriz, con el fin de evitar la aparición de huecos o defectos. De esta forma, el transporte de gases a través de la membrana está dominado por la fase polimérica y la adición de los tamices moleculares apropiados puede mejorar la selectividad de la membrana sin defectos (Dong et al., 2013; Lin y Freeman, 2005; Zhang et al., 2013).

Aunque la interfase entre la fase dispersa y la matriz continua polimérica es una pequeña parte de la fracción volumétrica de la MMM (menos de 10^{-10} %), tiene un significativo efecto en el comportamiento de las MMM (Li et al., 2006). En la figura 1.5 se muestra un esquema de las diferentes estructuras que pueden surgir en la región de la interfase polímero/fase dispersa. En el caso 1 se muestra una dispersión homogénea y buen contacto entre los tamices y el polímero, presentado como la *morfología ideal*. El caso 2 muestra la separación de la matriz polimérica de la superficie de los rellenos provocando la aparición de huecos. El caso 3 indica que la cadena polimérica en contacto directo con la superficie de las cargas se puede rigidificar y el caso 4 muestra aquel en el que los poros de los rellenos se ocupan parcialmente por el polímero (Chung et al., 2007; Vinh-Thang y Kaliaguine, 2014).

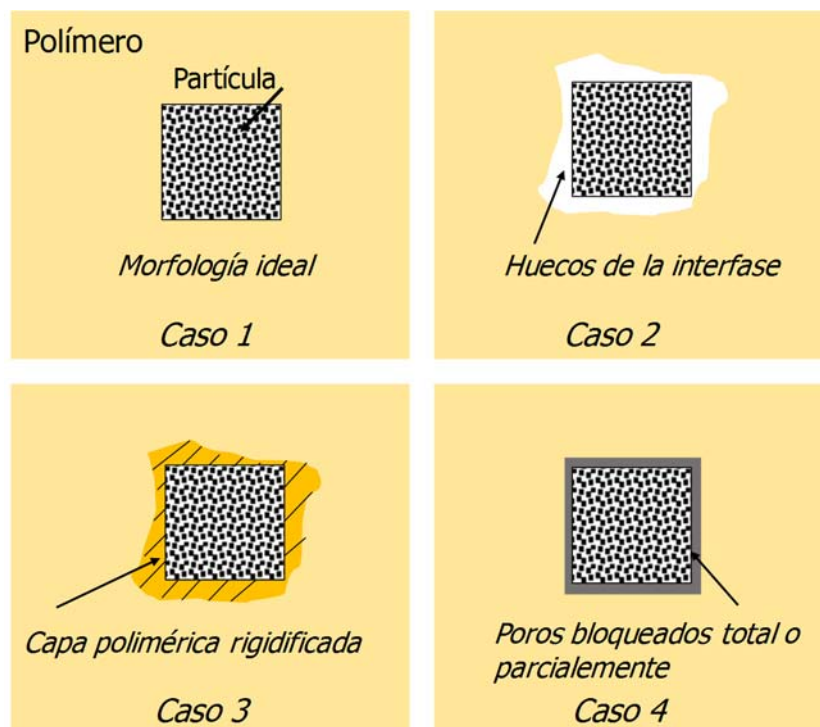


Figura 1.5. Esquema de las estructuras de la interfase entre la fase dispersa y la matriz polimérica posibles en MMM. Adaptado de (Bastani et al., 2013; Moore y Koros, 2007).

El comportamiento de las MMM se puede ajustar a varias expresiones teóricas como función de la morfología de la membrana impuesta por la carga de los rellenos (Shen y Lua, 2013; Vinh-Thang y Kaliaguine, 2013).

La ecuación de Maxwell es la que está, comúnmente, más aceptada a la hora de interpretar las propiedades de transporte de las MMM. El cálculo teórico de la permeabilidad global en estado estacionario se realiza a partir de la ecuación (1.2),

$$P_{eff} = P_c \cdot \left[\frac{nP_d + (1-n)P_c - (1-n)\phi_d(P_c - P_d)}{nP_d + (1-n)P_c + n\phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (1.2)$$

donde P_{eff} es la permeabilidad efectiva de la membrana, ϕ_d la fracción volumétrica de la fase dispersa y P la permeabilidad de los componentes individuales, refiriéndose d y c a las fases dispersa y continua, respectivamente.

Generalmente, se asume a las partículas de relleno como esferas ideales, $n=1/3$, y la ecuación (1.2) se convierte en la expresión más popular del modelo de Maxwell (ecuación (1.3)).

$$P_{eff} = P_c \cdot \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (1.3)$$

El valor mínimo de la permeabilidad efectiva ocurre cuando se considera un mecanismo de transporte en serie a través de las dos fases ($n=1$), expresado en la ecuación (1.4).

$$P_{eff} = \frac{P_c \cdot P_d}{\phi_d P_c + \phi_c P_d} \quad (1.4)$$

El valor máximo de la permeabilidad efectiva se toma cuando se estima que las dos fases trabajan en paralelo a la dirección del flujo ($n=0$) (ecuación 1.5).

$$P_{eff} = \phi_d P_c + \phi_c P_d \quad (1.5)$$

Actualmente, el principal desafío en la buena preparación de MMM es obtener una buena interacción y adhesión entre los rellenos y la matriz polimérica con el fin de evitar la aglomeración de las partículas, la aparición de defectos o la rigidificación de la cadena polimérica (Dong et al., 2013; Goh et al., 2011; Zhang et al., 2013). Por tanto, se deben tener en cuenta las no idealidades y los defectos interfaciales que afectan al comportamiento de la MMM derivados de la heterogeneidad del sistema. Las ecuaciones (1.2) a (1.5) se corresponden a cargas de relleno diluidas en una morfología ideal como la figura 1.5 (a). Cuando estas no ajustan los resultados del sistema se usa el modelo de Maxwell de dos fases modificado que Moore y Koros (2004) plantearon para ajustar la permeabilidad de una pseudointerfase inducida por el contacto interfacial entre el relleno y la matriz. En la figura 1.6 se describe el sistema polímero, interfase y relleno.

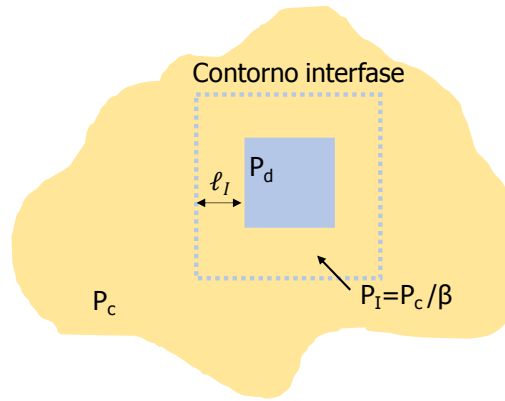


Figura 1.6. Diagrama esquemático del modelo modificado de Maxwell. (Adaptado de Li et al. (2006) y Moore y Koros (2005)).

La permeabilidad P_{3MM} de este sistema se obtiene prediciendo la permeabilidad a través de la fase "pseudo-insertada" (ecuación (1.6)),

$$P_{eff} = P_I \left[\frac{P_d + 2P_I - 2\phi_S(P_I - P_d)}{P_d + 2P_I + \phi_S(P_I - P_d)} \right] \quad (1.6)$$

donde P_I es la permeabilidad de la interfase, P_d es la permeabilidad a través de la fase dispersa y ϕ_S es la fracción volumétrica de la fase insertada dada por la ecuación (1.7).

$$\phi_S = \frac{\phi_d}{\phi_d + \phi_I} = \frac{r_d^3}{(r_d + \ell_I)^3} \quad (1.7)$$

Aquí, ϕ_d y ϕ_I son la fracción volumétrica de la fase dispersa en la membrana y en la interfase, respectivamente, r_d es el radio de la fase dispersa y ℓ_I es la distancia de la interfase. El valor de la permeabilidad P_{eff} de la ecuación (1.2) se usa otra vez en la ecuación (1.8) para predecir la permeabilidad P_{3MM} del gas a través de la MMM.

$$P_{3MM} = P_M \left[\frac{P_{eff} + 2P_c - 2(\phi_d + \phi_I)(P_c - P_{eff})}{P_{eff} + 2P_c + (\phi_d + \phi_I)(P_c - P_{eff})} \right] \quad (1.8)$$

P_c es la permeabilidad a través de la matriz polimérica. Como $\phi_d + \phi_I$ dan lugar a un valor próximo a la unidad, la matriz polimérica se rigidifica, por lo que hay que tener en cuenta un factor de rigidificación, β , que varía según el tipo de gas (Hao et al., 2013; Li et al., 2006).

Como la selección del polímero determina el comportamiento mínimo en la separación, en esta tesis se ha trabajado con polímeros altamente permeables como matrices poliméricas, situados a la derecha del límite de Robeson (Robeson, 2008), el poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP) y el quitosano (CS) (figura 1.7).

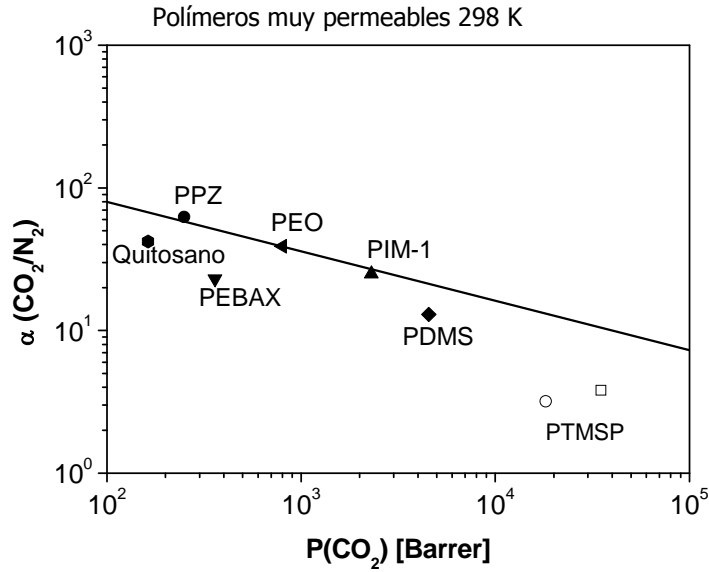


Figura 1.7. Polímeros muy permeables situados en el gráfico de Robeson (2008).

El PTMSP es un polímero vítreo que presenta la permeabilidad más alta conocida a gases y vapores. En la figura 1.8 se muestra la estructura del PTMSP. La permeabilidad del PTMSP publicada en la bibliografía cubre un rango entre 16000 y 38000 Barrer, a 298 K (Nakamura et al., 2013; Wang et al., 2008), probablemente debido a las diferentes etapas de envejecimiento físico que afectan su comportamiento, derivado de la relajación del elevado exceso de su volumen libre o a la oxidación de los dobles enlaces de su cadena principal a elevadas presiones (Starannikova et al., 2004).

Su alta permeabilidad se basa en una alta solubilidad y difusividad y está relacionada con el alto volumen libre que presenta (0,29) debido a la presencia de microhuecos, así como su baja densidad (0,75 g cm⁻³) (Morisato et al., 1996; Nagai et al., 2001), comparada con la de otras poliimidias vítreas (Powell y Qiao, 2006). Su estructura vítrea está relacionada con la baja movilidad de sus cadenas, que da lugar una temperatura de transición vítrea mayor de 523 K, lo que le convierte en un material prometedor para separaciones de membrana a alta temperatura (Matteucci et al., 2008). Sin embargo, la alta permeabilidad del PTMSP está ligada a una selectividad ideal baja y disminuye con el tiempo, debido al citado envejecimiento físico (Rose et al., 2017).

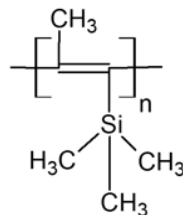


Figura 1.8. Fórmula molecular del poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP).

El quitosano (CS), poli[$\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-deoxy-D-glucopiranos], es un material biodegradable, biocompatible y no tóxico que se adquiere de recursos renovables, como es el caso de las conchas de algunos crustáceos abundantes en la naturaleza (Kausar, 2017). Su fórmula molecular se muestra en la figura 1.9. El CS se ha estudiado como material de membrana para la deshidratación en procesos de pervaporación (Xiao et al., 2007), así como en aplicaciones en variados campos desde la biomedicina, cosmética, alimentación y tratamiento de aguas (Zargar et al., 2015). El CS presenta una alta hidrofiliidad que hace posible que mediante la hidratación se puedan preparar membranas hinchadas de agua con propiedades mejoradas de permeabilidad y selectividad de CO₂/N₂ debido a la alta solubilidad del CO₂ en agua (Liu et al., 2008; Pillai et al., 2009). Sin embargo, el CS presenta una baja selectividad, así como baja resistencia mecánica, que en otros trabajos se ha intentado mejorar mediante el recubrimiento sobre un soporte de polisulfona (Huang et al., 1999; Kai et al., 2008), entrecruzamiento (Xiao et al., 2007) y mediante la introducción de partículas de zeolita (Patil y Aminabhavi, 2008; Wang et al., 2010), titanosilicatos (Casado-Coterillo et al., 2014a) o *metal-organic-frameworks* (MOF) (Li et al., 2017). La alta hidrofiliidad del CS hace que sea posible su hidratación y preparar membranas hinchadas en agua con propiedades mejoradas en la separación CO₂/N₂.

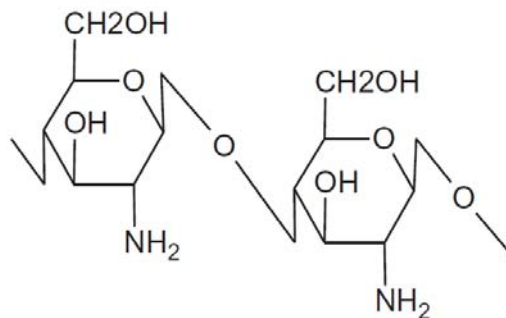


Figura 1.9. Fórmula molecular del quitosano (CS).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados con estructuras compuestas por tetraedros de [AlO₄] y [SiO₄] enlazados a través de átomos de oxígeno (Cejka et al., 2010). El empaquetado de la estructura de las zeolitas permite la formación de cavidades regulares unidas por los canales, donde las moléculas con un tamaño determinado como el CO₂ pueden penetrar. La relación Si/Al de las zeolitas puede variar en un rango muy amplio (Gascón et al., 2012), aunque no todas las zeolitas pueden fabricarse a valores altos de Si/Al (Pera-Titus, 2014). La capacidad de adsorción de CO₂ de las zeolitas depende de varios factores, como su tamaño, su forma, el tamaño de sus poros, su polaridad, la distribución y el número de cationes en su estructura porosa, así como de la relación Si/Al que presentan. Esta relación influye, en gran medida, en el carácter hidrófilo o hidrófobo de la zeolita (Bonenfant et al., 2008). A mayor contenido de Si, mayor será el carácter hidrófobo de la zeolita, y menor será la basicidad de esta (Cejka et al., 2010).

Las membranas de zeolita pura se han estudiado durante décadas debido a su capacidad de discriminación entre moléculas pequeñas y resistir altas temperaturas. Sin embargo, aún no están disponibles comercialmente debido a la gran dificultad de preparación y reproducibilidad de estas membranas. Las zeolitas fueron los primeros tamices moleculares usados como rellenos en matrices poliméricas para MMM en la separación de gases (Zimmerman et al., 1999). Las nanopartículas de zeolita 4A se han usado para aumentar la permselectividad de CO₂/N₂ de polímeros vítreos como Matrimid (Chaidou et al., 2012), P84 (Karkhanechi et al., 2012), polivinil acetato (PVAc) (Mahajan y Koros, 2002), policarbonato (Pc) (Şen et al., 2007), polietersulfona (PES) (Li et al., 2007), polidimetilsiloxano (PDMS) (Clarizia et al., 2004; Hussain y König, 2012), 6FDA o PEBA (Surya Murali et al., 2014), ya que el pequeño tamaño de poro (0,4 nm) y las propiedades de selectividad CO₂/N₂ relacionadas con la forma ayudan a aumentar la estabilidad mecánica y a la selectividad de estos polímeros. Sin embargo, la adhesión entre las zeolitas con los polímeros que están disponibles comercialmente aún es un reto y se han llevado a cabo varios métodos como el cebado (Li et al., 2007), la modificación de las zeolitas con aditivos orgánicos (Mahajan et al., 2002; Nasir et al., 2013) o con pretratamientos térmicos (Ahmad y Hägg, 2013). Kosinov et al. 2015 prepararon una fibra hueca selectiva al CO₂ puramente inorgánica de CHA, pero no lograron alcanzar una relación Si/Al de 5 en una capa de zeolita sin defectos.

Los líquidos iónicos (LIs) son compuestos que, generalmente, poseen un catión orgánico y un anión inorgánico y que presentan una gran variedad de propiedades tales como una presión de vapor despreciable o una elevada estabilidad térmica y mecánica (Clark et al., 2017). Sin embargo, la propiedad más importante de los LIs es su estructura modular catión-anión que permite ajustar sus propiedades físico-químicas y optimizarlas para una aplicación específica, por lo que se les considera como "disolventes de diseño" (Privalova et al., 2012). Es por ello que entre las múltiples aplicaciones que poseen los LIs como aplicaciones analíticas, catálisis o electroquímica (Álvarez-Guerra., et al 2015), su empleo en procesos de separación es una de las más significativas (Han y Row, 2010).

Los LIs han recibido un interés creciente en aplicaciones relacionadas con la separación de CO₂, debido a que el CO₂ presenta una elevada solubilidad en ciertos LIs. Los LIs comerciales con el anión acetato han mostrado una elevada solubilidad de CO₂. El acetato 1-etil-3-metilimidazolium, [emim][Ac], es el LI con la solubilidad publicada más alta al CO₂, incluso al aumentar la temperatura (Shiflet y Yokozeki 2009) y se han abordado los aspectos de la ecotoxicidad de los LIs, no encontrándose el [emim][Ac] (Álvarez-Guerra e Irabien, 2011). Su estructura se muestra en la figura 1.10.

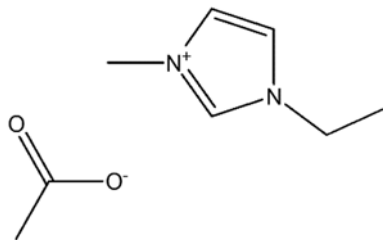


Figura 1.10. Estructura del [Emim][Ac].

Además, el grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta tesis doctoral presenta una larga experiencia en la intensificación de procesos de captura de CO₂ (Gomez-Coma, 2016). Se han publicado trabajos que han preparado membranas soportadas en líquidos iónicos (SILM) para aprovechar la alta absorción al CO₂ de LIs no tóxicos (Santos, 2014). También se han propuesto MMM que contienen LI para mejorar el comportamiento en la separación CO₂/CH₄ de membranas basadas en SAPO-34 (Hudiono et al., 2011; Mohshim et al., 2014). Además, es posible la polimerización de algunos LIs formándose polímeros iónicos con capacidades de absorción de CO₂ mayores que las de sus LIs precursores debido a mayores velocidades de absorción y desorción (Supasitmongkol y Styring, 2010). Bhavsar et al. (2012) publicaron que los LIs con el anión acetato presentan una elevada solubilidad por el CO₂, así como buenas selectividades CO₂/N₂, pero difícil fabricación de membranas.

Debido a los fuertes enlaces de hidrógeno formados con los grupos OH en la cadena polimérica, los LIs basados en el anión acetato se han considerado como buenos disolventes para el CS (Ding et al., 2012), además de proporcionar una buena interacción y un incremento de la solubilidad del CO₂ y flexibilidad del material (Casado-Coterillo et al., 2014b; Santos et al., 2016).

Los retículos porosos organometálicos (*metal-organic-frameworks*, MOF), consisten en agregados o iones metálicos unidos mediante moléculas orgánicas conocidas como ligandos, originando una estructura cristalina porosa. Los MOF son candidatos prometedores para el desarrollo de MMM novedosas de alto rendimiento en la separación de gases debido a propiedades como alta área superficial, porosidad, tamaño de poro controlable, y alta afinidad de adsorción por el CO₂, así como a que su naturaleza orgánica permite esperar una buena compatibilidad con las cadenas poliméricas (Li et al., 2012; Lin et al., 2016; Zornoza et al., 2013).

El HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology-1*) o Cu₃(BTC)₂ (cobre(II)-benceno-1,3,5-tricarboxilato) se caracteriza por contener dímeros metálicos en los que dos átomos de cobre están coordinados por cuatro grupos carboxilato del ligando orgánico y dos moléculas de agua terminales que pueden ser eliminadas mediante un tratamiento térmico sin comprometer la estructura cristalina del material, dando lugar a la obtención de sitios libres de coordinación en el metal (Chen et al., 2001; Chui et al., 1999). El HKUST-1 presenta alta adsorción al CO₂, así como estabilidad térmica (Chen et al., 2001). Los ZIF (*Zeolite Imidazolate Framework*) están compuestos por metales de transición e imidazolatos como ligandos orgánicos y presentan

topologías zeolíticas. Sin embargo, la sustitución de los átomos de O por moléculas orgánicas da lugar a una expansión de la estructura y por tanto a una porosidad mucho mayor que las zeolitas. Los ZIF son compuestos muy prometedores y estudiados en los últimos años debido a la gran estabilidad química y térmica, a su facilidad de obtención, a su elevada porosidad y a la afinidad hacia gases como el CO₂, (Park et al., 2007; Seoane, 2014; Wang et al., 2008). El ZIF-8 (Zn(2-metilimidazolio)₂) presenta cavidades de 11,6 Å conectadas a través de pequeñas aperturas de 3,4 Å y tiene topología tipo SOD, además de presentar una gran estabilidad térmica y química (Seoane, 2014).

Además, tanto el HKUST-1 como el ZIF-8 se han empleado en MMM con el objetivo de mejorar la resistencia a la plastificación en membranas de poliimida para la separación de CO₂ (Dai et al., 2012; Hao et al., 2013; Shahid y Nijmeijer, 2014). Car et al. (2006) prepararon MMM a partir de HKUST-1 y PDMS para la separación de diferentes gases. Las nanopartículas de ZIF-8 pueden aumentar el volumen libre de la Matrimid a expensas de la plastificación del polímero y la pérdida de selectividad (Song et al., 2012). Adams et al. (2010) estudiaron un MOF basado en cobre y ácido tereftálico (TPA) que mejoró el comportamiento del acetato de polivinilo (PVAc). Yilmaz y Keskin (2014) propusieron un enfoque computacional que permite predecir el comportamiento de MMM basadas en distintos MOF y ZIF para la separación de CO₂/N₂. Li et al. (2012) añadieron ZIF-7 a los polímeros permeables PEBAX y PTMSP y Nafisi y Hägg (2014) formaron una membrana de dos capas con ZIF-8 y PEBAX consiguiendo aumentar la permeabilidad de CO₂ a expensas de disminuir la selectividad. Kanehashi et al. (2015) prepararon MMM mediante la incorporación de partículas de ZIF-8 y HKUST-1 en la poliimida comercial Matrimid y consiguieron sintetizar MMM sin defectos en la separación de CO₂/N₂ y CO₂/CH₄. Lin et al. (2016) prepararon MMM de tres componentes mediante la inmovilización de un LI en partículas de HKUST-1 con el fin de eliminar los huecos interfaciales no selectivos de las MMM. Las partículas de HKUST-1 con el LI inmovilizado se introdujeron en la matriz polimérica de 6FDA-Dureno para la preparación de las MMM. Se observó una buena interacción entre el MOF/LI y el LI/polímero, y como el LI actuaba como ligante se mejoró la afinidad entre el MOF y el polímero y la selectividad CO₂/CH₄ resultante de las MMM mejoró la de las MMM de dos componentes.

1.2. Importancia del cambio de geometría para la separación de CO₂

Las publicaciones en MMM se han centrado, principalmente, en membranas no soportadas trabajando en general a una única presión y temperatura para mejorar las propiedades de transporte intrínsecas de los materiales selectivos (P, α), sin embargo, sus ventajas han dado lugar a una abundante bibliografía (Chung et al., 2007; Dong et al., 2013). Las membranas densas tienden a tener un espesor más grueso que el de la capa selectiva de las membranas compuestas, lo que hace que las membranas planas no soportadas presenten flujos de permeación considerablemente menores que las estructuras de membrana alternativas (Yang et al., 2008; Zhang et al., 2014). Sin embargo, la construcción de un módulo de membranas adecuado para aplicaciones industriales de separación de gases requiere una estructura de membrana más compleja. El comportamiento de una membrana en una separación de gases no solo depende de su permeabilidad y selectividad, sino también de su estructura geométrica, ya que procesar los materiales de membrana en geometrías escalables es tan importante como desarrollar nuevos materiales de membrana (Zhang et al., 2014). La configuración de membranas de fibras huecas (FH) permite una mayor área de membrana efectiva por volumen del módulo, lo que da lugar a una mayor intensificación (disciplina que se basa en el desarrollo de tecnologías de menor tamaño, más limpias y más eficientes energéticamente) y escalabilidad del proceso (Mubashir et al., 2017; Peng et al., 2012).

Se necesitan membranas que presenten permeabilidades y selectividades altas, así como buenas resistencias térmicas y mecánicas para aplicaciones prácticas. Para ello, y hacer que la tecnología de membranas sea competitiva con las técnicas convencionales de captura de CO₂, es necesario sintetizar membranas con elevados flujos y una estructura asimétrica (Beuscher y Gooding, 1997). Las membranas asimétricas pueden estar formadas por una capa de revestimiento integral generada sobre un soporte poroso del mismo material, o membranas compuestas con una capa superior densa y libre de defectos sobre una capa de soporte porosa que, generalmente, está hecha de un material diferente (Ji et al., 2009). Las membranas poliméricas con estructura asimétrica son los materiales más adecuados para aplicaciones industriales de separación de gases basados en membranas (figura 1.11) (Zulhairun et al., 2015). Las membranas asimétricas planas, donde el material costoso y responsable de la separación recubre un soporte poroso y más económico, constituyen un primer paso para el desarrollo.

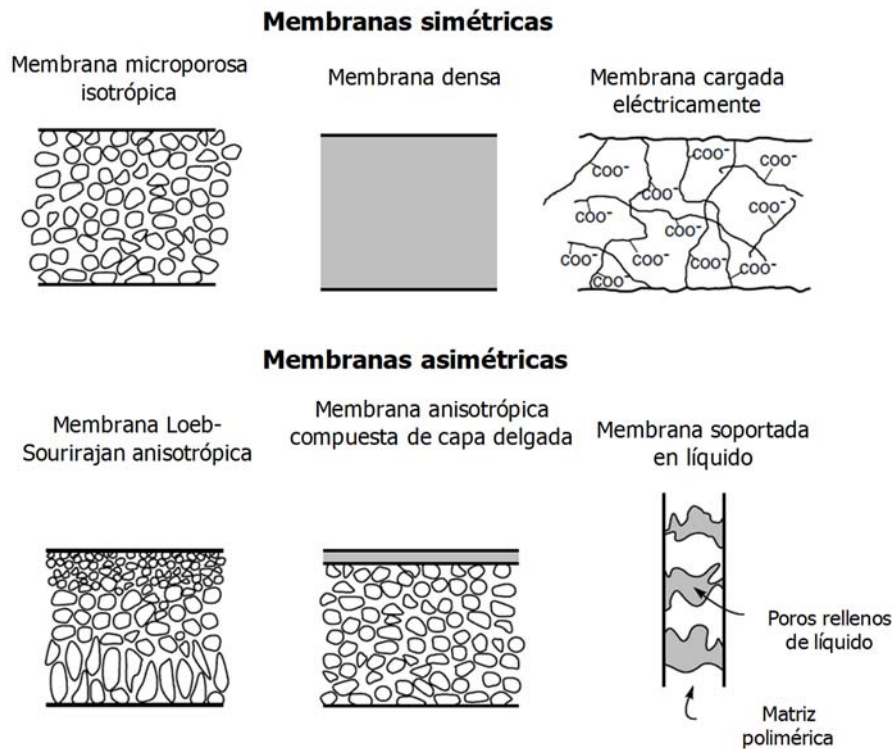


Figura 1.11. Diagramas de los principales tipos de membranas sintéticas. (Adaptado de Baker (2004)).

Las membranas compuestas de fibras huecas (CFH) para la captura de CO₂ se pueden preparar mediante la técnica del hilado (Chen et al., 2011) o la técnica del recubrimiento como un procedimiento escalable para obtener una capa fina del material permselectivo sobre un soporte de FH más procesable y económico (Sandru et al., 2010; Sutrisna et al., 2017). Para ello, se necesita tener en cuenta el tamaño de poro y la porosidad del soporte para evitar la penetración y minimizar la resistencia al transporte de gases (Ji et al., 2009; Peng et al., 2012; Zulfhairun et al., 2015). En la figura 1.12 se muestra un esquema de una membrana mixta CFH.

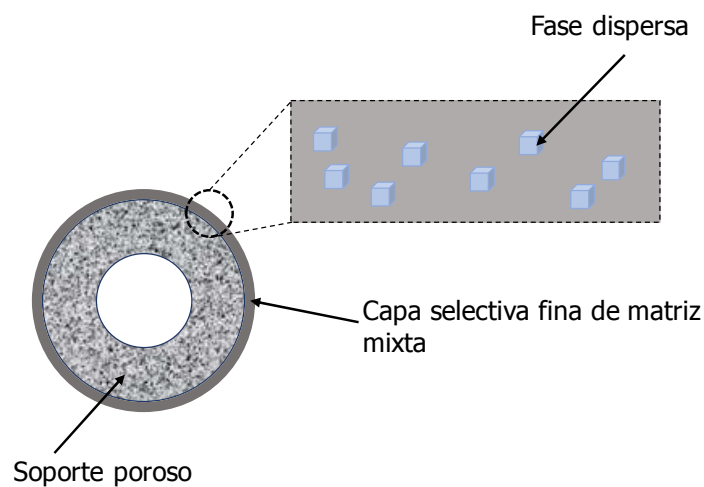


Figura 1.12. Esquema de una membrana mixta compuesta de fibras huecas. Adaptado de (Chung et al., 2007; Goh et al., 2011).

Kattula et al. (2015) observaron que cuando se selecciona un material con permeabilidad muy alta como responsable del mecanismo de transporte, la permeación se puede mejorar diseñando una capa selectiva con materiales más permeables que el soporte, así como reduciendo el espesor de la capa responsable de la separación.

Carruthers et al. (2003) estudiaron el efecto del cambio de geometría de membranas poliméricas en forma plana a geometría de FH. Sutrisna et al. (2017) también analizaron el comportamiento de MMM compuestas por ZIF-8 y Pebax-1657 en geometría plana no soportada y CFH en la separación CO₂/CH₄. También se han estudiado MMM de FH con diferentes combinaciones de polímeros y rellenos y con procesos de hilado a escala de laboratorio (Koros y Mahajan, 2000), pero aún no se conoce bien el mecanismo de formación (Feng et al., 2013). Por tanto, se necesita una capa selectiva densa libre de defectos para mantener la selectividad intrínseca del material (Adewole, 2016).

Favvas et al. (2014) estudiaron las propiedades estructurales y de separación de gases de membranas mixtas asimétricas de FH compuestas por el polímero P84 como matriz polimérica y nanotubos de carbono de pared múltiple como rellenos. He et al. (2002) recubrieron una capa fina de polietersulfona sulfonada (SPES) sobre un soporte hidrófobo de polisulfona. Jiang et al. (2006) estudiaron el comportamiento de MMM CFH en la separación de O₂/N₂ y CO₂/CH₄. La capa responsable de la separación consiste en una MMM de zeolita β y PSf soportada sobre un soporte de Matrimid. Zulhairun et al. (2014) prepararon MMM de FH de cloisita 15A mediante la técnica de hilado para estudiar la separación de CO₂/CH₄. Suzuki et al. (1998) prepararon membranas CFH mediante la técnica del hilado. Las membranas consistían en una capa fina densa exterior de poli(oxidoetileno) y una capa interior de polisulfona para la separación de CO₂/N₂. Lasseguette et al. (2013) recubrieron soportes de FH de PES y otros de Oxypan mediante capas de PTMSP y Teflón y obtuvieron altos flujos de permeación en la separación de CO₂/N₂. Dai et al. (2016) prepararon membranas CFH de una capa selectiva de poli(fluoropropilmetilsiloxano) (PTFPMS) sobre soportes de polieterimida (PEI) y analizaron el efecto de la concentración de (PTFPMS), el método de recubrimiento, el espesor de la capa selectiva, así como la presión y temperatura de operación en el comportamiento en la separación de CO₂/N₂ y CO₂/CH₄.

1.3. Integración de membranas en el proceso de separación de CO₂/N₂

Los principales problemas en la separación de CO₂/N₂ son la baja concentración de CO₂ en la alimentación, lo que da lugar a presiones bajas y va ligado con los enormes flujos de gas emitidos por las centrales de combustión (Pires et al., 2011). El uso de la tecnología de membranas en la separación de CO₂ está muy relacionado con las condiciones de la corriente que se va a tratar (Brunetti et al., 2010) y, de hecho, la tecnología de membranas está más desarrollada para gas natural que para gases de combustión (Bhown, 2014). Cuando se trata de separar mezclas de CO₂/N₂, los principales factores que influyen en el comportamiento de un

proceso de separación de gases con membranas son las propiedades intrínsecas de la membrana, las propiedades físicas y químicas de la composición de la alimentación, pero también las condiciones de operación del proceso global, así como un diseño ingenieril adecuado que permita la integración de las membranas en la captura de CO₂ (Abanades et al., 2015; Aspelund y Jordal, 2007; Mat y Lipscomb, 2017; Merkel et al., 2010; Roussanaly et al., 2016). Una mayor permeabilidad de la membrana dará lugar a un flujo más alto, mientras que una alta selectividad dará lugar a una mayor pureza de CO₂ en el permeado, como se había comentado previamente. En la figura 1.13 se muestran los factores clave que influyen en la separación de gases con membranas.

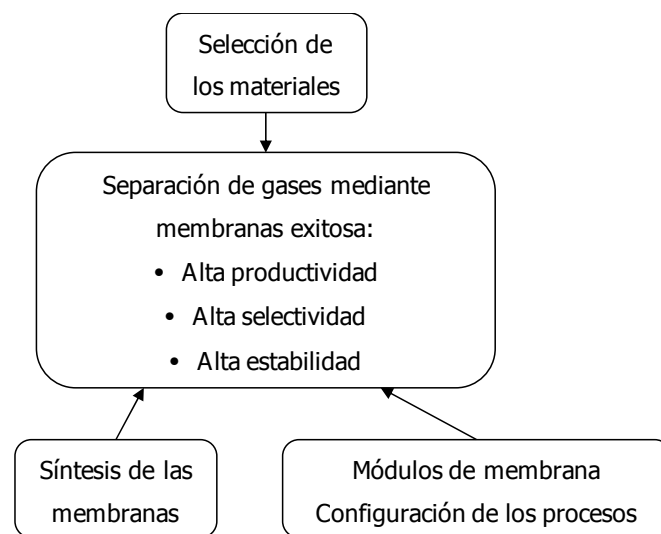


Figura 1.13. Factores clave que influyen en la separación de gases con membranas. Adaptado de (Koros y Fleming, 1993).

Otro de los pilares importantes en la integración de nuevas membranas en el proceso de captura es el diseño de proceso. Los trabajos realizados con simulaciones y modelados matemáticos demuestran que las membranas actuales no pueden alcanzar una alta pureza y eliminación de CO₂ al mismo tiempo en una sola etapa siendo además necesario un gran esfuerzo de compresión (Huang et al., 2014), debido a la baja presión parcial de CO₂, para aumentar la fuerza impulsora del gas a través de la membrana, independientemente de la permeabilidad y selectividad de esta (Arias et al., 2016; He y Hägg, 2011; Khalilpour et al., 2015; Ramasubramanian et al., 2012; Zhao et al., 2012). Ramasubramanian et al. (2013) demostraron la imposibilidad de alcanzar los requisitos de separación de CO₂ mediante una etapa, debido a la limitación de la fuerza impulsora de la presión parcial, independientemente de la selectividad y permeabilidad de la membrana.

Por lo tanto, varios trabajos han simulado diferentes configuraciones de procesos multi-etapa con el fin de entender cómo se alcanzaría una alta eficacia de eliminación y concentración de CO₂ en el permeado que permita a la tecnología de membranas ser competitiva con los procesos convencionales de captura de CO₂ (Merkel et al., 2010). Muchos enfoques de simulación

y optimización emplean los parámetros característicos de la membrana comercial Polaris® o la membrana Polyactive® (alta permeabilidad y moderada selectividad, 1000 GPU y $\alpha=40$) a relaciones de presión razonables (Franz et al., 2013; Huang et al., 2014). En la figura 1.14 se muestra el esquema simplificado de un proceso de separación mediante dos etapas de membrana.

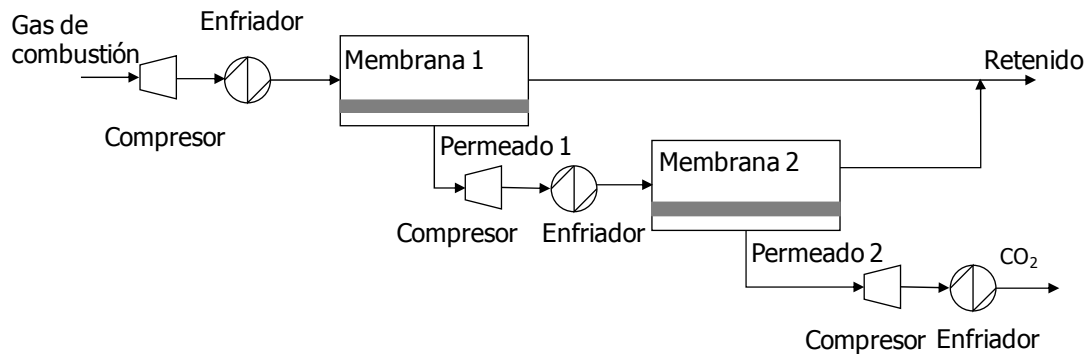


Figura 1.14. Proceso de separación de dos etapas de membrana simplificado. Adaptado de (Hussain y Hägg, 2010).

Respecto al uso de diferentes materiales de membrana en cada etapa, Van Der Sluijs et al. (1992) fueron los primeros en simular un sistema de membranas de dos etapas considerando materiales de membrana que presentan diferente permeabilidad y selectividad en cada etapa. Usando datos de membranas poliméricas comerciales, también constataron que es necesario un sistema de dos etapas de membrana en serie para alcanzar una pureza de CO₂ mayor al 80%. Sin embargo, afirmaron que un proceso con una etapa simple de membranas es más económico, si se requiere una concentración de CO₂ menor del 70%. Gerber (2015) patentó el concepto de un sistema de dos etapas en serie, combinando una membrana de alta permeabilidad en la primera etapa y una membrana de diferente material y con alta selectividad en la segunda etapa, con el fin de mejorar la captura de CO₂ de gas natural para alcanzar un 90% como objetivo de pureza a la salida. Usando este concepto, Brunetti et al. (2015) simularon la intensificación de un proceso de captura de CO₂ a partir de gas natural considerando los valores intrínsecos de una membrana de alta permeabilidad Hyflon AD60 y una membrana de Matrimid de alta selectividad en dos configuraciones diferentes de tres etapas de membrana.

Los resultados de todas estas simulaciones se deben tomar con precaución ya que existen, relativamente, pocos artículos que comparan las simulaciones con experimentos reales de mezclas de CO₂/N₂ a escala de laboratorio o de planta piloto. Hasta esta tesis se han publicado pocos trabajos que realizan experimentos de mezclas de CO₂/N₂ para sistemas multi-etapa de membrana a escala piloto (Pohlmann et al., 2016). Esta falta de demostración de la captura de CO₂ de las plantas industriales, fuera de los trabajos con simulaciones matemáticas, implica que aún es demasiado pronto para identificar qué tecnologías de captura de CO₂ pueden convertirse en dominantes (Koc et al., 2014).

1.4. Influencia del vapor de agua en la separación CO₂/N₂

Las corrientes de gases de combustión presentan, además de CO₂ y N₂, otros componentes en menor medida, así como impurezas, que pueden variar dependiendo del origen del gas de combustión y pueden afectar a las propiedades de transporte de la membrana. En concreto, una corriente de combustión procedente de una central térmica contiene una gran cantidad de agua (10 – 14 mol%), oxígeno (3 – 4 mol%) y también NO_x y SO_x a niveles de ppm (Merkel et al., 2010).

El efecto de los componentes minoritarios que están presentes, frecuentemente, en separaciones industriales, puede afectar al comportamiento de las membranas poliméricas en gran medida (Ansaloni et al., 2015; El-Azzami et al., 2009; Li et al., 2005; Potreck et al., 2009). En concreto, la influencia del vapor de agua en la permeabilidad y selectividad de la membrana es mayor que la de otros componentes minoritarios, debido a la solubilidad competitiva, la plastificación y el envejecimiento en polímeros hidrófobos (Abanades et al., 2015; Dong et al., 2013). El agua también puede tener un fuerte impacto en las propiedades de transporte de la membrana. Además, esta influencia depende del carácter hidrófobo o hidrófilo del material de membrana o de la afinidad del agua con los diferentes gases (Chen et al., 2015; Giacinti Baschetti et al., 2013; Lasseguette et al., 2016). En polímeros hidrófilos, la permeabilidad de los gases aumenta con la actividad del vapor de agua, debido a la expansión de la membrana por el agua (Metz et al., 2005; Sijbesma et al., 2008).

En polímeros hidrófobos la presencia del vapor de agua induce una disminución de la permeabilidad del gas debido a la solubilidad competitiva (Ansaloni et al., 2014; Chen et al., 2011). En este caso, las moléculas de agua interaccionan de tal forma que dan lugar a la formación de agrupaciones que puede resultar en un aumento de la permeabilidad o a una disminución debido al bloqueo de los poros (Azher et al., 2014).

A pesar de la cantidad de trabajos publicados sobre membranas poliméricas, (Merkel et al., 2001; Mizumoto et al., 1993; Yave et al., 2007), por lo que se sabe, solo se está estudiando el efecto del agua en la permeabilidad de gases a través de membranas como PTMSP (Lee et al., 2017; Scholes et al., 2015, 2014). En polímeros hidrófobos de alto volumen libre, la presencia de la humedad redujo la permeabilidad del gas y afectó en menor medida a la selectividad. Por lo tanto, todavía hay poca información sobre el efecto del vapor de agua en el transporte de gases a través de membranas poliméricas, e incluso menos a través de MMM (Nakamura et al., 2013; Wang et al., 2008).

Por consiguiente, el estudio del efecto del vapor de agua en el comportamiento de una nueva MMM frente a la separación de CO₂/N₂ se tiene que tener en cuenta con el fin de llevar a cabo un análisis preciso del potencial real de la separación y así diseñar procesos de captura de dióxido de carbono basados en la tecnología de membranas que puedan vencer las incertidumbres antes de que permitan escalar la tecnología. Además, es particularmente

interesante para el caso de materiales híbridos de membrana, como los estudiados en esta tesis, ya que están compuestos por rellenos y matrices poliméricas de diferentes caracteres hidrófobos e hidrófilos.

1.5 Objetivos y estructura de la tesis

La presente tesis se ha desarrollado principalmente en el marco del proyecto CTQ2012-31229 "Nuevas membranas selectivas para la separación de CO₂" y el proyecto CTQ2016-76231-C2-I-R "Diseño multiescala de proyectos de captura y utilización de dióxido de carbono", liderados por la Dra. Clara Casado Coterillo y el Prof. Ángel Irabien Gulías, respectivamente, en el grupo de investigación Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes (DePRO) en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. El objetivo final es el desarrollo de nuevos materiales de membranas selectivas para la separación de CO₂.

En este contexto, **el objetivo general** de la presente tesis doctoral es la preparación y caracterización de membranas robustas con elevada productividad y selectividad, el estudio del cambio de geometría de membranas planas a membranas compuestas de fibra hueca y la integración en el proceso de separación de CO₂/N₂.

Para alcanzar este objetivo general, se han abordado los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de la correlación estructura-funcionamiento de los materiales de membrana, además de la aplicación de un modelado de transporte de gases a través de membranas mixtas considerando la influencia de la temperatura y la composición.
- Estudio de las variables para el cambio de geometría de membranas planas a fibras huecas (concentración, viscosidad y temperatura). Preparación de fibras huecas compuestas a partir de soportes porosos comerciales y capas activas de los nuevos materiales de membranas selectivos al CO₂.
- Evaluación experimental de la separación de mezclas de CO₂/N₂ con uno y dos módulos de membranas en serie. Desarrollo de un modelado matemático y la validación de estos resultados experimentales. Análisis de sensibilidad.
- Estudio de la influencia del vapor de agua en las MMM desarrolladas para la separación de CO₂. Aplicación de modelos termodinámicos para la obtención de parámetros que ayuden a predecir el comportamiento de la permeabilidad de gases en presencia de agua.

De acuerdo con los objetivos específicos, y considerando la normativa para una tesis basada en un compendio de artículos, el presente trabajo se desarrolla en cuatro capítulos distribuidos de la siguiente forma:

- El Capítulo 1 incluye el planteamiento de la tesis.

- El Capítulo 2 incluye una descripción detallada de los procedimientos y materiales empleados para la realización de la tesis, así como un resumen de los resultados y la discusión de los mismos.
- El Capítulo 3 resume las principales conclusiones obtenidas y el progreso de la investigación.
- El Capítulo 4 supone el núcleo central de la tesis e incluye una copia de los artículos científicos que la sustentan.

1.6. Referencias del capítulo 1

Abanades, J.C., Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D.E., Li, H., Ho, M.T., Mangano, E., Brandani, S., 2015. Emerging CO₂ capture systems. *Int. J. Greenh. Gas Control* 40, 126–166.

Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R., Koros, W., 2010. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous Mesoporous Mater.* 131, 13–20.

Adewole, J.K., 2016. Transport properties of gases through integrally skinned asymmetric composite membranes prepared from date pit powder and polysulfone. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 8 pp.

Adewole, J.K., Ahmad, A.L., Ismail, S., Leo, C.P., 2013. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 17, 46–65.

Ahmad, J., Hägg, M.B., 2013. Effect of zeolite preheat treatment and membrane post heat treatment on the performance of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane. *Sep. Purif. Technol.* 115, 163–171.

Alvarez-Guerra, M., Albo, J., Alvarez-Guerra, E., Irabien, Á., 2015. Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂. *Energy Environ. Sci.* 8, 2574–2599.

Alvarez-Guerra, M., Irabien, Á., 2011. Design of ionic liquids: an ecotoxicity (*Vibrio fischeri*) discrimination approach. *Green Chem.* 13, 1507–1516.

Ansaloni, L., Minelli, M., Giacinti Baschetti, M., Sarti, G.C., 2014. Effect of relative humidity and temperature on gas transport in Matrimid(R): Experimental study and modeling. *J. Memb. Sci.* 471, 392–401.

Ansaloni, L., Nykaza, J.R., Ye, Y., Elabd, Y.A., Giacinti Baschetti, M., 2015. Influence of water vapor on the gas permeability of polymerized ionic liquids membranes. *J. Memb. Sci.* 487, 199–208.

Arias, A.M., Mussati, M.C., Mores, P.L., Scenna, N.J., Caballero, J.A., Mussati, S.F., 2016. Optimization of multi-stage membrane systems for CO₂ capture from flue gas. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 53, 371–390.

Aspelund, A., Jordal, K., 2007. Gas conditioning–The interface between CO₂ capture and transport. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 1, 343–354.

Azher, H., Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2014. Water permeation and sorption properties of Nafion 115 at elevated temperatures. *J. Memb. Sci.* 459, 104–113.

Bains, P., Psarras, P., Wilcox, J., 2017. CO₂ capture from the industry sector. *Prog. Energy Combust. Sci.* 63, 146–172.

Baker, R.W., 2004. *Membrane technology and applications*, 2^a ed. 538 pp. Editorial: Chichester.

Bastani, D., Esmaeili, N., Asadollahi, M., 2013. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 375–393.

Bhavsar, R.S., Kumbharkar, S.C., Kharul, U.K., 2012. Polymeric ionic liquids (PILs): Effect of anion variation on their CO₂ sorption. *J. Memb. Sci.* 389, 305–315.

Beuscher, U., Gooding, C.H., 1997. Characterization of the porous support layer of composite gas permeation membranes. *J. Membr. Sci.* 132, 213–227.

Bhown, A.S., 2014. Status and analysis of next generation post-combustion CO₂ capture technologies. *Enrgy. Proced.* 63, 542–549.

Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., Hausler, R., 2008. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, 7 pp.

Bredesen, R., Jordal, K., Bolland, O., 2004. High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43, 1129–1158.

Brinkmann, T., Naderipour, C., Pohlmann, J., Wind, J., Wolff, T., Esche, E., Müller, D., Wozny, G., Hoting, B., 2015. Pilot scale investigations of the removal of carbon dioxide from hydrocarbon gas streams using poly (ethylene oxide)-poly (butylene terephthalate) PolyActive™ thin film composite membranes. *J. Memb. Sci.* 489, 237–247.

- Broecker, W.S., 1975. Climatic Change: Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming? *Science*. 80, 189, 460–463.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., 2010. Membrane technologies for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 359, 115–125.
- Brunetti, A., Sun, Y., Caravella, A., Drioli, E., Barbieri, G., 2015. Process intensification for greenhouse gas separation from biogas: More efficient process schemes based on membrane-integrated systems. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 35, 18–29.
- Car, A., Stropnik, C., Peinemann, K.V., 2006. Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation. *Desalination* 200, 424–426.
- Carruthers, S.B., Ramos, G.L., Koros, W.J., 2003. Morphology of integral-skin layers in hollow-fiber gas-separation membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 399–411.
- Casado-Coterillo, C., Andrés, F., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á., 2014a. Synthesis and Characterization of ETS-10/Chitosan Nanocomposite Membranes for Pervaporation. *Sep. Sci. Technol.* 49, 1903–1909.
- Casado-Coterillo, C., López-Guerrero, M. del M., Irabien, Á., 2014b. Synthesis and characterisation of ETS-10/acetate-based ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ permeation. *Membranes*. 4, 287–301.
- Cejka, J., Corma, A., Zones, S., 2010. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. 1, 387 pp. Editorial: Wiley-VCH.
- Chabanon, E., Bounaceur, R., Castel, C., Rode, S., Roizard, D., Favre, E., 2015. Pushing the limits of intensified CO₂ post-combustion capture by gas-liquid absorption through a membrane contactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 91, 7–22.
- Chaidou, C.I., Pantoleontos, G., Koutsonikolas, D.E., Kaldis, S.P., Sakellariopoulos, G.P., 2012. Gas Separation Properties of Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membranes. *Sep. Sci. Technol.* 477, 950–962.
- Chen, B., Eddaoudi, M., Hyde, S.T., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2001. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. *Science* 80. 291, 1021–1023.
- Chen, C.C., Qiu, W., Miller, S.J., Koros, W.J., 2011. Plasticization-resistant hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation based on a thermally crosslinkable polyimide. *J. Memb.* 382, 1-2, 212-221.

Chen, G.Q., Kanehashi, S., Doherty, C.M., Hill, A.J., Kentish, S.E., 2015. Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural gas purification. *J. Memb. Sci.* 487, 249–255.

Chen, G.Q., Scholes, C.A., Qiao, G.G., Kentish, S.E., 2011. Water vapor permeation in polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* 379, 479–487.

Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A. G., Williams, I.D., 1999. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*. 80. 283, 1148–1150.

Chung, T.S., Jiang, L.Y., Li, Y., Kulprathipanja, S., 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* 4, 483–507.

Clarizia, G., Algieri, C., Drioli, E., 2004. Filler-polymer combination: A route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer*. 45, 5671–5681.

Clark, K.D., Emaus, M.N., Varona, M., Bowers, A.N., Anderson, J.L., 2017. Ionic liquids: solvents and sorbents in sample preparation. *J. Sep. Sci.* 41, 1, 209-235.

Comisión Europea, Acción por el clima, Acción de la UE, Acuerdo de París. 2018. Página web: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es (consultado en enero de 2018).

Comisión Europea, SETIS, Carbon Capture, Use and Storage. 2017. Página web: <https://setis.ec.europa.eu/setis-reports/setis-magazine/carbon-capture-utilisation-and-storage> (consultado en enero de 2017).

Czyperek, M., Zapp, P., Bouwmeester, H.J.M., Modigell, M., Ebert, K., Voigt, I., Meulenber, W.A., Singheiser, L., Stöver, D., 2010. Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN. *J. Memb. Sci.* 359, 149–159.

Dai, Y., Johnson, J.R., Karvan, O., Sholl, D.S., Koros, W.J., 2012. Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations. *J. Memb. Sci.* 401–402, 76–82.

Dai, Y., Ruan, X., Bai, F., Yu, M., Li, H., Zhao, Z., He, G., 2016. High solvent resistance PTFPMS/PEI hollow fiber composite membrane for gas separation. *Appl. Surf. Sci.* 360, 164–173.

Dai, Z., Noble, R.D., Gin, D.L., Zhang, X., Deng, L., 2016. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 497, 1–20.

Del Castillo, A., Álvarez-Guerra, M., Irabien, Á., 2014. Continuous electroreduction of CO₂ to formate using Sn Gas Diffusion Electrodes. *AIChE J.* 60, 3557–3564.

Ding, Z.D., Chi, Z., Gu, W.X., Gu, S.M., Liu, J.H., Wang, H.J., 2012. Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid. *Carbohydr. Polym.* 89, 7–16.

Dong, G., Li, H., Chen, V., 2013. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. *J. Mater. Chem. A.* 1, 4610.

El-Azzami, L.A., Grulke, E.A., 2009. Parametric study of CO₂ fixed carrier facilitated transport through swollen chitosan membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 894–902.

Environmental Protection Agency, Estados Unidos (EPA). 2017. Página web: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide> (consultado en enero de 2018).

Favre, E., 2007. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? *J. Memb. Sci.* 294, 50–59.

Favvas, E.P., Stefanopoulos, K.L., Nolan, J.W., Papageorgiou, S.K., Mitropoulos, A.C., Lairez, D., 2014. Mixed matrix hollow fiber membranes with enhanced gas permeation properties. *Sep. Purif. Technol.* 132, 336–345.

Feng, C.Y., Khulbe, K.C., Matsuura, T., Ismail, A.F., 2013. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. *Sep. Purif. Technol.* 111, 43–71.

Franz, J., Schiebahn, S., Zhao, L., Riensche, E., Scherer, V., Stolten, D., 2013. Investigating the influence of sweep gas on CO₂/N₂ membranes for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 13, 180–190.

Gabrielli, P., Gazzani, M., Mazzotti, M., 2017. On the optimal design of membrane-based gas separation processes. *J. Memb. Sci.* 526, 118–130.

García-Herrero, I., 2015. Desarrollo de un proceso innovador para la valorización de CO₂: electrosíntesis de carbonatos orgánicos utilizando líquidos iónicos. Irabien, Á., Alvarez-Guerra, M., directores. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.

Gascón, J., Kapteijn, F., Zornoza, B., Sebastián, V., Casado, C., Coronas, J., 2012. Practical approach to zeolitic membranes and coatings: State of the art, opportunities, barriers, and future perspectives. *Chem. Mater.* 24, 2829–2844.

Gerber, E., 2015. Production of electric power from fossil fuel with almost zero air pollution. WO2015076859A1.

Giacinti Baschetti, M., Minelli, M., Catalano, J., Sarti, G.C., 2013. Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity. *Int. J. Hydrogen Energy*. 38, 11973–11982.

Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., Aziz, M., 2011. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* 81, 243–264.

Gomez-Coma, L., 2016. Efecto de la temperatura en la recuperación de CO₂ mediante membranas y líquidos iónicos. Irabien, Á., Garea, A., directores. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.

Han, D., Row, K.H., 2010. Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*. 15, 4, 2405-26.

Hao, L., Li, P., Yang, T., Chung, T.S., 2013. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture. *J. Memb. Sci.* 436, 221–231.

Haszeldine, R.S., 2009. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science*. 325, 1647–1652.

He, T., Mulder, M.H. V, Strathmann, H., Wessling, M., 2002. Preparation of composite hollow fiber membranes: Co-extrusion of hydrophilic coatings onto porous hydrophobic support structures. *J. Memb. Sci.* 207, 143–156.

He, X., Hägg, M.B., 2011. Hollow fiber carbon membranes: Investigations for CO₂ capture. *J. Memb. Sci.* 378, 1–9.

Huang, R.Y.M., Pal, R., Moon, G.Y., 1999. Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes. *J. Memb. Sci.* 160, 17–30.

Huang, Y., Merkel, T.C., Baker, R.W., 2014. Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes. *J. Memb. Sci.* 463, 33–40.

Hudiono, Y.C., Carlisle, T.K., LaFrata, A.L., Gin, D.L., Noble, R.D., 2011. Novel mixed matrix membranes based on polymerizable room-temperature ionic liquids and SAPO-34 particles to improve CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 370, 141–148.

Hussain, A., Hägg, M.-B., 2010. A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *J. Memb. Sci.* 359, 140–148.

Hussain, M., König, A., 2012. Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite. *Chem. Eng. Technol.* 35, 561–569.

Jamil, A., Ching, O.P., Shariff, A.B.M., 2016. Current Status and Future Prospect of Polymer-Layered Silicate Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Chem. Eng. Technol.* 39, 1393–1405.

Ji, P., Cao, Y., Zhao, H., Kang, G., Jie, X., Liu, D., Liu, J., Yuan, Q., 2009. Preparation of hollow fiber poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-poly(ethylene glycol methyl ether methyl acrylate)/polysulfone composite membranes for CO₂/N₂ separation. *J. Memb. Sci.* 342, 190–197.

Jiang, L.Y., Chung, T.S., Kulprathipanja, S., 2006. Fabrication of mixed matrix hollow fibers with intimate polymer-zeolite interface for gas separation. *AIChE J.* 52, 2898–2908.

Jusoh, N., Yeon, Y. F., Chew, T. L., Lau, K. K., Shariff, A. M., 2016. Current Development and Challenges of Mixed Matrix Membranes for CO₂ CH₄ Separation. *Sep. Purif. Rev.* 454, 321–344.

Kai, T., Kouketsu, T., Duan, S., Kazama, S., Yamada, K., 2008. Development of commercial-sized dendrimer composite membrane modules for CO₂ removal from flue gas. *Sep. Purif. Technol.* 63, 524–530.

Kanehashi, S., Chen, G.Q., Scholes, C.A., Ozcelik, B., Hua, C., Ciddor, L., Southon, P.D., D'Alessandro, D.M., Kentish, S.E., 2015. Enhancing gas permeability in mixed matrix membranes through tuning the nanoparticle properties. *J. Memb. Sci.* 482, 49–55.

Karkhanechi, H., Kazemian, H., Nazockdast, H., Mozdianfard, M.R., Bidoki, S.M., 2012. Fabrication of Homogenous Polymer-Zeolite Nanocomposites as Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Chem. Eng. Technol.* 35, 885–892.

Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G., Rubin, E.S., 2015. Membrane-based carbon capture from flue gas: A review. *J. Clean. Prod.* 103, 286–300.

Khulbe, K.C., Matsuura, T., Feng, C.Y., Ismail, A.F., 2016. Recent development on the effect of water/moisture on the performance of zeolite membrane and MMMs containing zeolite for gas separation; review. *RSC Adv.* 6, 42943–42961.

Koc, R., Kazantzis, N.K., Ma, Y.H., 2014. Membrane technology embedded into IGCC plants with CO₂ capture: An economic performance evaluation under uncertainty. *Int. J. Greenh. Gas Control* 26, 22–38.

Koros, W.J., 2002. Gas separation membranes: Needs for combined materials science and processing approaches. *Macromol. Symp.* 188, 13–22.

Koros, W.J., Fleming, G.K., 1993. Membrane-based gas separation. *J. Memb. Sci.* 83, 1–80.

Koros, W.J., Mahajan, R., 2000. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *J. Memb. Sci.* 175, 181–196.

Kosinov, N., Auffret, C., Borghuis, G.J., Sripathi, V.G.P., Hensen, E.J.M., 2015. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. *J. Memb. Sci.* 484, 140–145.

Kuramochi, T., Ramírez, A., Turkenburg, W., Faaij, A., 2012. Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 87–112.

Lasseguette, E., Carta, M., Brandani, S., Ferrari, M.C., 2016. Effect of humidity and flue gas impurities on CO₂ permeation of a polymer of intrinsic microporosity for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 50, 93–99.

Lasseguette, E., Rouch, J.C., Remigy, J.C., 2013. Hollow-fiber coating: Application to preparation of composite hollow-fiber membrane for gas separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13146–13158.

Lecomte, T., Ferrería de la Fuente, J. F., Neuwhal, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S., Delgado Sancho, L. 2017. Best Available Techniques (BAT). Reference Document for Large Combustion Plants. EUR 28836 EN.

Lee, J.H., Lee, J., Jo, H.J., Seong, J.G., Kim, J.S., Lee, W.H., Moon, J., Lee, D., Oh, W.J., Yeo, J. Lee, Y.M., 2017. Wet CO₂/N₂ permeation through a crosslinked thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) (XTR-PBOI) hollow fiber membrane module for CO₂ capture. *J. Memb. Sci.* 539, 412–420.

Li, H., Haas-Santo, K., Schygulla, U., Dittmeyer, R., 2015. Inorganic microporous membranes for H₂ and CO₂ separation—Review of experimental and modeling progress. *Chem. Eng. Sci.* 127, 401–417.

- Li, J.R., Sculley, J., Zhou, H.C., 2012. Metal-organic frameworks for separations. *Chem. Rev.* 112, 869–932.
- Li, Q., Liu, Q., Zhao, J., Hua, Y., Sun, J., Duan, J., Jin, W., 2017. High efficient water/ethanol separation by a mixed matrix membrane incorporating MOF filler with high water adsorption capacity. *J. Memb. Sci.* 544, 68–78.
- Li, S., Alvarado, G., Noble, R.D., Falconer, J.L., 2005. Effects of impurities on CO₂/CH₄ separations through SAPO-34 membranes. *J. Memb. Sci.* 251, 59–66.
- Li, T., Pan, Y., Peinemann, K.-V., Lai, Z., 2012. Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers. *J. Memb. Sci.* 425–426, 235–242.
- Li, Y., Guan, H.M., Chung, T.S., Kulprathipanja, S., 2006. Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* 275, 17–28.
- Li, Y., Krantz, W.B., Chung, T.S., 2007. A novel primer to prevent nanoparticle agglomeration in mixed matrix membranes. *AIChE J.* 53, 2470–2475.
- Lin, H., Freeman, B.D., 2005. Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *J. Mol. Struct.* 739, 57-74.
- Lin, H., He, Z., Sun, Z., Vu, J., Ng, A., Mohammed, M., Kniep, J., Merkel, T.C., Wu, T., Lambrecht, R.C., 2014. CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture - Part I: Membrane development. *J. Memb. Sci.* 457, 149–161.
- Lin, R., Ge, L., Diao, H., Rudolph, V., Zhu, Z., 2016. Ionic liquids as the MOFs/polymer interfacial binder for efficient membrane separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8, 32041–32049.
- Liu, L., Chakma, A., Feng, X., 2008. Gas permeation through water-swollen hydrogel membranes. *J. Memb. Sci.* 310, 66–75.
- Low, B.T., Zhao, L., Merkel, T.C., Weber, M., Stolten, D., 2013. A parametric study of the impact of membrane materials and process operating conditions on carbon capture from humidified flue gas. *J. Memb. Sci.* 431, 139–155.
- Luis, P., Van Gerven, T., Van Der Bruggen, B., 2012. Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 419–448.

Maas, P., Nauels, N., Zhao, L., Markewitz, P., Scherer, V., Modigell, M., Stolten, D., Hake, J.F., 2016. Energetic and economic evaluation of membrane-based carbon capture routes for power plant processes. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 44, 124–139.

Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., Koros, W.J., 2002. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 881–890.

Mahajan, R., Koros, W.J., 2002. Mixed Matrix Membrane Materials With Glassy Polymers. Part 1. 1420–1431.

Mat, N.C., Lipscomb, G.G., 2017. Membrane process optimization for carbon capture. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 62, 1–12.

Matteucci, S., Kusuma, V.A., Sanders, D., Swinnea, S., Freeman, B.D., 2008. Gas transport in TiO₂ nanoparticle-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *J. Memb. Sci.* 307, 196–217.

Merino-Garcia, I., Álvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, Á., 2016. Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* 305, 104–120.

Merkel, T., Gupta, R., Turk, B., Freeman, B., 2001. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures. *J. Memb. Sci.* 191, 85–94.

Merkel, T.C., Lin, H., Wei, X., Baker, R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J. Memb. Sci.* 359, 126–139.

Metz, S.J., Van De Ven, W.J.C., Potreck, J., Mulder, M.H. V, Wessling, M., 2005. Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes. *J. Memb. Sci.* 251, 29–41.

Mizumoto, T., Masuda, T., Higashimura, T., 1993. Polymerization of [o-(trimethylgermyl)phenyl] acetylene and polymer characterization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 31, 2555–2561.

Mohshim, D.F., Mukhtar, H., Man, Z., 2014. The effect of incorporating ionic liquid into polyethersulfone-SAPO34 based mixed matrix membrane on CO₂ gas separation performance. *Sep. Purif. Technol.* 135, 252–258.

Moore, T.T., Koros, W.J., 2007. Gas Sorption in Polymers, Molecular Sieves, and Mixed Matrix Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 4053–4059.

Moore, T.T., Koros, W.J., 2005. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *J. Mol. Struct.* 739, 87–98.

Morisato, A., Shen, H.C., Sankar, S.S., Freeman, B.D., Pinnau, I., Casillas, C.G., 1996. Polymer characterization and gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP], poly(1-phenyl-1-propyne) [PPP], and PTMSP/PPP blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34, 2209–2222.

Mubashir, M., Fong, Y.Y., Leng, C.T., Keong, L.K., 2017. Issues and current trend of hollow fiber mixed matrix membranes for CO₂ Separation from N₂ and CH₄. *Chem. Eng. Technol.* 41, 0, 1–19.

Nafisi, V., Hägg, M.B., 2014. Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture. *J. Memb. Sci.* 459, 244–255.

Nagai, K., Masuda, T., Nakagawa, T., Freeman, B.D., Pinnau, I., 2001. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions. *Prog. Polym. Sci.* 26, 721–798.

Nakamura, K., Kitagawa, T., Nara, S., Wakamatsu, T., Ishiba, Y., Kanehashi, S., Sato, S., Nagai, K., 2013. Permeability of dry gases and those dissolved in water through hydrophobic high free-volume silicon- or fluorine-containing nonporous glassy polymer membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 1133–1140.

Nanda, S., Reddy, S.N., Mitra, S.K., Kozinski, J.A., 2016. The progressive routes for carbon capture and sequestration. *Energy Sci. Eng.* 4, 99–122.

Nasir, R., Mukhtar, H., Man, Z., Mohshim, D.F., 2013. Material Advancements in Fabrication of Mixed-Matrix Membranes. *Chem. Eng. Technol.* 36, 717–727.

Organización Meteorológica Mundial. 2017. Página web: <https://public.wmo.int/en/media/press-release/greenhouse-gas-concentrations-surge-new-record>. (Consultado en noviembre de 2017).

Page, S.C., Williamson, A.G., Mason, I.G., 2009. Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology. *Energy Policy.* 37, 3314–3324.

Park, H.B., Jung, C. H., Lee, Y.M, Hill, A. J., Pas, S.J., Mudie, S.T., Van Wagner, E., Freeman, B.D., Cookson, D.J., 2007. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science*, 318, 5848, 254-258.

Park, H.B., Kamcev, J., Robeson, L.M., Elimelech, M., Freeman, B.D., 2017. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science.* 356, 10 pp.

Patil, M.B., Aminabhavi, T.M., 2008. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. *Sep. Purif. Technol.* 62, 128–136.

- Peng, N., Widjojo, N., Sukitpaneenit, P., Teoh, M.M., Lipscomb, G.G., Chung, T.S., Lai, J.Y., 2012. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. *Prog. Polym. Sci.* 37, 1401–1424.
- Pera-Titus, M., 2014. Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects. *Chem. Rev.* 114, 1413–1492.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P., 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.* 34, 641–678.
- Pires, J.C.M., Martins, F.G., Alvim-Ferraz, M.C.M., Simões, M., 2011. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 1446–1460.
- Pohlmann, J., Bram, M., Wilkner, K., Brinkmann, T., 2016. Pilot scale separation of CO₂ from power plant flue gases by membrane technology. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 53, 56–64.
- Potreck, J., Nijmeijer, K., Kosinski, T., Wessling, M., 2009. Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX® 1074. *J. Memb. Sci.* 338, 11–16.
- Powell, C.E., Qiao, G.G., 2006. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *J. Memb. Sci.* 279, 1–49.
- Privalova, E.I., Mäki-Arvela, P., Murzin, D.Y., Mikkhola, J.P., 2012. Capturing CO₂: Conventional Versus Ionic-Liquid Based Technologies. *Russ. Chem. Rev.* 81, 435–457.
- Ramasubramanian, K., Verweij, H., Winston Ho, W.S., 2012. Membrane processes for carbon capture from coal-fired power plant flue gas: A modeling and cost study. *J. Memb. Sci.* 421–422, 299–310.
- Ramasubramanian, K., Zhao, Y., Winston Ho, W.S., 2013. CO₂ capture and H₂ purification: Prospects for CO₂-selective membrane processes. *AIChE J.* 59, 4, 1033-1045.
- Rezazazemi, M., Ebadi Amooghin, A., Montazer-Rahmati, M.M., Ismail, A.F., Matsuura, T., 2014. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Prog. Polym. Sci.* 39, 817–861.
- Robeson, L.M., 2008. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* 320, 390–400.
- Robeson, L.M., 1991. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Memb. Sci.* 62, 165–185.

- Rochelle, G.T., 2012. Thermal degradation of amines for CO₂ capture. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1, 183–190.
- Rose, I., Bezzu, C.G., Carta, M., Comesanã-Gándara, B., Lasseuguette, E., Ferrari, M.C., Bernardo, P., Clarizia, G., Fuoco, A., Jansen, J.C., Hart, K.E., Liyana-Arachchi, T.P., Colina, C.M., McKeown, N.B., 2017. Polymer ultrapermeability from the inefficient packing of 2D chains. *Nat. Mater.* 16, 932–937.
- Roussanaly, S., Anantharaman, R., Lindqvist, K., Zhai, H., Rubin, E., 2016. Membrane properties required for post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants. *J. Memb. Sci.* 511, 250–264.
- Rubin, E.S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P., Kitchin, J., 2012. The outlook for improved carbon capture technology. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 630–671.
- Sandru, M., Hustad Haukebø, S., Hägg, M.-B., 2010. Composite hollow fiber membranes for CO₂ capture. *J. Memb. Sci.* 346, 172–186.
- Santos, E., 2014. Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos. Irabien, Á., Albo, J., directores. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- Santos, E., Rodríguez-Fernández, E., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á., 2016. Hybrid ionic liquid-chitosan membranes for CO₂ separation: Mechanical and thermal behaviour. *Int. J. Chem. React. Eng.* 14, 713–718.
- Scholes, C.A., Bacus, J., Chen, G.Q., Tao, W.X., Li, G., Qader, A., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2012a. Pilot plant performance of rubbery polymeric membranes for carbon dioxide separation from syngas. *J. Memb. Sci.* 389, 470–477.
- Scholes, C.A., Freeman, B.D., Kentish, S.E., 2014. Water vapor permeability and competitive sorption in thermally rearranged (TR) membranes. *J. Memb. Sci.* 470, 132–137.
- Scholes, C.A., Jin, J., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2015. Competitive permeation of gas and water vapour in high free volume polymeric membranes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53, 719–728.
- Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2012b. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel* 96, 15–28.
- Şen, D., Kalipçilar, H., Yilmaz, L., 2007. Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. *J. Memb. Sci.* 303, 194–203.

Seoane, B., 2014. Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases. Coronas, J., Téllez, C., directores. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza.

SETIS, Carbon Capture, Use and Storage, Carbon Dioxide Capture Storage Eur. Ind. Initiat., 2014, pp 1-5. Página web: <http://decarboni.se/publications/carbon-captureuse-and-storage-legal-resource-net> (Consultado en noviembre de 2017).

Shahid, S., Nijmeijer, K., 2014. Performance and plasticization behavior of polymer-MOF membranes for gas separation at elevated pressures. *J. Memb. Sci.* 470, 166–177.

Shen, Y., Lua, A.C., 2013. Theoretical and experimental studies on the gas transport properties of mixed matrix membranes based on polyvinylidene fluoride. *AIChE J.* 59, 4715–4726.

Shiflett, M.B., Yokozeki, A., 2008. Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids:[emim][acetate],[emim][trifluoroacetate], and [emim][acetate]+[emim][trifluoroacetate] mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 54, 108–114.

Sijbesma, H., Nijmeijer, K., van Marwijk, R., Heijboer, R., Potreck, J., Wessling, M., 2008. Flue gas dehydration using polymer membranes. *J. Memb. Sci.* 313, 263–276.

Song, Q., Nataraj, S.K., Roussanova, M. V., Tan, J.C., Hughes, D.J., Li, W., Bourgoin, P., Alam, M.A., Cheetham, A.K., Al-Muhtaseb, S.A., Sivaniah, E., 2012. Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation. *Energy Environ. Sci.* 5, 8359.

Starannikova, L., Khodzhaeva, V., Yampolskii, Y., 2004. Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability. *J. Memb. Sci.* 244, 183–191.

Stolten, D., Scherer, V., 2011. *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*. Wiley-VCH.

Suleman, M.S., Lau, K.K., Yeong, Y.F., 2016. Plasticization and Swelling in Polymeric Membranes in CO₂ Removal from Natural Gas. *Chem. Eng. Technol.* 303, 194–203.

Supasitmongkol, S., Styring, P., 2010. High CO₂ solubility in ionic liquids and a tetraalkylammonium-based poly(ionic liquid). *Energy Environ. Sci.* 3, 1961-1972.

Surya Murali, R., Ismail, A.F., Rahman, M.A., Sridhar, S., 2014. Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations. *Sep. Purif. Technol.* 129, 1–8.

Sutrisna, P.D., Hou, J., Li, H., Zhang, Y., Chen, V., 2017. Improved operational stability of Pebax-based gas separation membranes with ZIF-8: A comparative study of flat sheet and composite hollow fibre membranes. *J. Memb. Sci.* 524, 266–279.

- Suzuki, H., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., Hoshino, H., Yoshinaga, T., Kusuki, Y., 1998. Preparation of composite hollow fiber membranes of poly(ethylene oxide)-containing polyimide and their CO₂/N₂ separation properties. *J. Memb. Sci.* 146, 31–37.
- Van Der Sluijs, J.P., Hendriks, C.A., Blok, K., 1992. Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases. *Energy Convers. Mgmt* 33, 429–436.
- Vinh-Thang, H., Kaliaguine, S., 2013. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review. *Chem. Rev.*
- Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A.A., Pérez, A., Rana, M.S., 2017. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. *Sep. Purif. Technol.* 188, 431–450.
- Wang, B., Côté, A.P., Furukawa, H., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2008. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature* 453, 207–211.
- Wang, M., Joel, A.S., Ramshaw, C., Eimer, D., Musa, N.M., 2015. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review. *Appl. Energy* 158, 275–291.
- Wang, X.Y., Hill, A.J., Freeman, B.D., Sanchez, I.C., 2008. Structural, sorption and transport characteristics of an ultrapermeable polymer. *J. Memb. Sci.* 314, 15–23.
- Xiao, S., Feng, X., Huang, R.Y.M., 2007. Trimesoyl chloride crosslinked chitosan membranes for CO₂/N₂ separation and pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Memb. Sci.* 306, 36–46.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., Wright, I., 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Environ. Sci.* 20, 14–27.
- Yave, W., Peinemann, K.V., Shishatskiy, S., Khotimskiy, V., Chirkova, M., Matson, S., Litvinova, E., Lecerf, N., 2007. Synthesis, characterization, and membrane properties of poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) and its nanocomposite with TiO₂. 40, 8991–8998.
- Yilmaz, G., Keskin, S., 2014. Molecular modeling of MOF and ZIF-filled MMMs for CO₂/N₂ separations. *J. Memb. Sci.* 454, 407–417.
- Yuan, Z., Eden, M.R., Gani, R., 2016. Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 3383–3419.
- Zargar, V., Asghari, M., Dashti, A., 2015. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. *ChemBioEng Rev.* 2, 204–226.

Zhai, H., Rubin, E.S., 2013. Techno-economic assessment of polymer membrane systems for postcombustion carbon capture at coal-fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3006–3014.

Zhang, C., Zhang, K., Xu, L., Labreche, Y., Kraftschik, B., Koros, W.J., 2014. Highly scalable ZIF-based mixed-matrix hollow fiber membranes for advanced hydrocarbon separations. *AIChE J.* 60, 2625–2635.

Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S., Wang, R., 2013. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *Int. J. Greenh. Gas Control* 12, 84–107.

Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L., Stolten, D., 2008. A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture. *J. Memb. Sci.* 325, 284–294.

Zhao, L., Riensche, E., Weber, M., Stolten, D., 2012. Cascaded membrane processes for post-combustion CO₂ capture. *Chem. Eng. Technol.* 35, 489–496.

Zhao, S., Feron, P.H.M., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yan, S., Hou, J., Chen, V., Qi, H., 2016. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments. *J. Memb. Sci.* 511, 180–206.

Zhou, K., Chaemchuen, S., Verpoort, F., 2017. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 1414–1441.

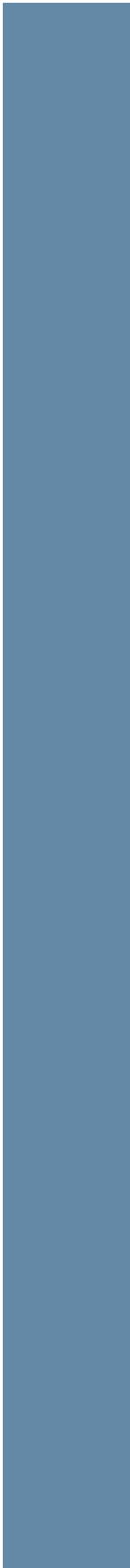
Zimmerman, C.M., Koros, W.J., 1999. Polypyrrolones for membrane gas separations. II. Activation energies and heats of sorption. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37, 1251–1265.

Zornoza, B., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J., Kapteijn, F., 2013. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential. *Microporous Mesoporous Mater.* 166, 67–78.

Zulhairun, A.K., Fachrurrazi, Z.G., Nur Izwanne, M., Ismail, A.F., 2015. Asymmetric hollow fiber membrane coated with polydimethylsiloxane–metal organic framework hybrid layer for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* 146, 85–93.

Zulhairun, A.K., Ng, B.C., Ismail, A.F., Surya Murali, R., Abdullah, M.S., 2014. Production of mixed matrix hollow fiber membrane for CO₂/CH₄ separation. *Sep. Purif. Technol.* 137, 1–12.

2. Desarrollo



CAPÍTULO 2. DESARROLLO

2.1. Preparación y caracterización de membranas selectivas al CO₂, mecánica y térmicamente resistentes^{1 2 3}

La separación con membranas se ha convertido en una tecnología prometedora, para la separación de CO₂ de otros gases ligeros y así reducir la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera y reducir el cambio climático. Para ser competitivos frente a las tecnologías convencionales, los materiales de membrana tienen que presentar buen comportamiento (productividad alta y selectividad moderada) y ser lo suficientemente robustos para operaciones a largo plazo, así como presentar buena resistencia mecánica y térmica. De ahí la necesidad de desarrollar nuevos materiales de membrana para poder ser integrados en procesos de captura de CO₂.

Uno de los principales retos en la síntesis de nuevos materiales de membrana para la separación de gases es obtener una buena compatibilidad y adhesión entre los diferentes componentes. Como el comportamiento de las membranas mixtas de separación de gases se estudia en función de su permeabilidad y selectividad, en esta tesis se ha partido de polímeros de alta permeabilidad. Se pretende mejorar la selectividad de estos polímeros sin perjudicar a la permeabilidad, mediante la introducción de materiales de probada solubilidad. En este contexto, para la síntesis de membranas de matriz mixta (MMM), se han seleccionado algunos de los polímeros más permeables disponibles, y otros componentes con elevada afinidad por el CO₂ (líquidos iónicos (LIs), zeolitas, retículos porosos organometálicos o MOF) para aumentar la selectividad CO₂/N₂ y la resistencia mecánica y térmica.

2.1.1. Metodología experimental

Materiales utilizados

Se han preparado membranas de matriz mixta planas basadas en dos polímeros diferentes, el poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP) y el quitosano (CS). El PTMSP es el polímero conocido más permeable a los gases y el CS es un biopolímero semicristalino procedente de la

¹ Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chemical Engineering & Technology*. 38, 4, 658 – 666.

² Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*. 157, 102 – 111.

³ Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Advances*, 5, 102350 – 102361.

quitina, el segundo polímero más abundante obtenido por fuentes naturales (Santos et al., 2016). El PTMSP fue suministrado por ABCR GmbH (Alemania) con una pureza del 95%, mientras que el CS fue adquirido a través de Sigma Aldrich (España), con una pureza del 93%.

A las MMM de PTMSP, se les ha añadido como carga inorgánica diferentes tipos de zeolitas de tamaño de poro pequeño, mientras que, a las MMM de CS, materiales compatibles por su naturaleza orgánica como *metal organic frameworks* (MOF) y líquidos iónicos (LIs), para aumentar la selectividad y resistencia mecánica. Las características principales de los principales materiales utilizados para hacer las membranas mixtas están recogidas en la tabla 2.1.

Las zeolitas de tamaño de poro pequeño utilizadas fueron la Zeolita 4A (LTA1) (Si/Al=1) de Sigma Aldrich (España), así como las zeolitas ITQ-29 (Si/Al=∞), Rho (Si/Al=5), chabazita (CHA) (Si/Al=5), LTA5 (Si/Al=5), que se sintetizaron en el Instituto de Tecnología Química en Valencia, de acuerdo a procedimientos descritos en bibliografía (Lozinska et al., 2014; Palomino, et al., 2012). Las zeolitas LTA1, ITQ-29, CHA, LTA5 y Rho presentan un tamaño de partícula de 2,5 μm, 2,5 μm, 1 μm, 0,5 μm, y 1,5 μm, respectivamente y han sido estudiadas como adsorbentes en la separación CO₂/CH₄ por estos y otros autores (Kim et al., 2014; Palomino et al., 2012, 2010).

El líquido iónico (LI) 1-etil-3-metilimidazolio acetato [emim][Ac] también fue suministrado por Sigma Aldrich (España) con una pureza del 97%. Se seleccionó este LI debido a que presenta alta solubilidad de CO₂, incluso al aumentar la temperatura, además de no presentar toxicidad conocida (Alvarez-Guerra e Irabien, 2011) y debido a la experiencia previa en el grupo de investigación como absorbente de CO₂ en contactores de membrana (Gómez-Coma et al., 2014, 2016a, 2016b). Los MOF son agregados o iones metálicos unidos mediante moléculas orgánicas conocidas como ligandos, originando una estructura cristalina porosa (Seoane, 2014), con una gran capacidad de adsorción de CO₂, y debido a su naturaleza orgánica, compatibles para la preparación de MMM (Andirova et al., 2016; Hao et al., 2013; Huang y Caro, 2011; Kanehashi et al., 2015b; Lin et al., 2016; Zhang et al., 2016). Las partículas de HKUST-1 también se prepararon de acuerdo a métodos descritos previamente (Sorribas et al., 2015; Wee et al., 2012). Los nanocristales de ZIF-8 se prepararon en disoluciones acuosas de acuerdo a procedimientos publicados en bibliografía (Burmam et al., 2014; Pan et al., 2011). El tamaño medio de las partículas de MOF es de 0,16 ± 0,02 μm y 0,34 ± 0,20 μm para ZIF-8 y HKUST-1, respectivamente.

Preparación de las membranas mixtas no soportadas

Para la síntesis de las MMM de PTMSP, el polímero se secó a 343 K durante varias horas para eliminar la humedad. Posteriormente, se disolvió en tolueno a reflujo durante 24 horas a 343 K, para conseguir una disolución del 1,5 % (m/m). Después, la disolución se filtró a vacío para eliminar impurezas insolubles y el volumen seleccionado para el espesor deseado, en torno a 100 μm, se desgasificó en un baño de ultrasonidos (Selecta, España) durante 10 minutos. Las

zeolitas, una vez secadas a 373 K durante 2 horas y dispersadas en el mismo disolvente para eliminar la humedad residual, se añadieron a la disolución polimérica. La carga de las zeolitas se varió entre el 5 y el 20 % (m/m) con respecto al polímero. Finalmente, se depositó un volumen conocido de la disolución selectiva sobre un substrato (*solution casting*, en inglés), que en este caso fueron placas Petri de vidrio. Las membranas se dejaron secar lentamente durante varios días cubiertas con la tapa de la placa Petri en condiciones ambientales en la campana de extracción. Antes de los experimentos de permeación, las membranas se sumergieron en metanol líquido durante 5 minutos con el fin de prevenir y controlar el envejecimiento físico de estas y obtener resultados de permeación reproducibles.

En la preparación de las MMM de CS, se disolvió el polímero para conseguir una concentración del 1,5 % (m/m) en una disolución acuosa de ácido acético glacial 2 % (m/m). Para ello, la disolución se agitó a 353 K a reflujo durante 24 horas. Posteriormente, se filtró para eliminar las impurezas insolubles y en este punto se añadió el líquido iónico en un 5 % (m/m) en relación con el del polímero, debido a que en un trabajo anterior había demostrado ser la proporción más estable térmica y mecánicamente (Santos et al., 2016). La mezcla se dejó agitar durante 2 horas y después se añadió el MOF, bien HKUST-1 o ZIF-8, previamente dispersado en 1 – 2 mL de disolvente. Se realizó el *casting* de las membranas en placas Petri de poliestireno y se dejaron evaporar durante 2 – 3 días a condiciones ambientales, parcialmente descubiertas. Las membranas se sumergieron entonces en una disolución de NaOH 1 M durante una hora aclarándose a continuación con abundante agua destilada, con el fin de realizar el intercambio iónico de los grupos funcionales $\text{NH}_3^+/\text{Ac}^-$ de la matriz polimérica por OH con afinidad por el CO_2 , antes de realizar los experimentos de permeación (Santos et al., 2016). El exceso de agua se eliminó cuidadosamente secándose con papel absorbente de laboratorio.

El área efectiva de las membranas es 15,55 cm². En la figura 2.1 se muestra una imagen de una membrana de PTMSP y una membrana de LI-CS.

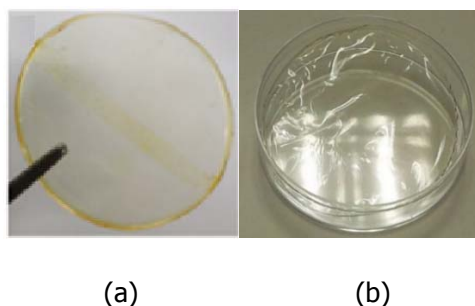
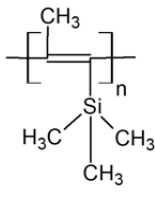
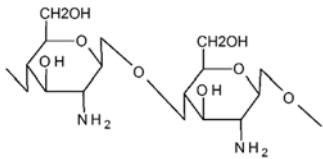
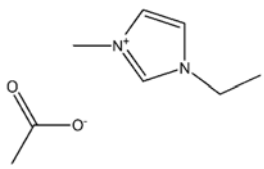
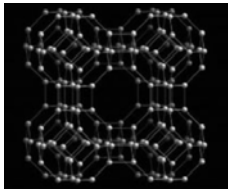
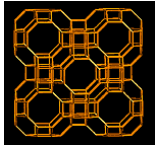
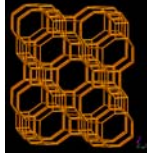
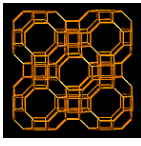
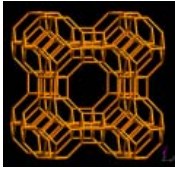
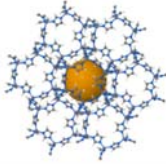
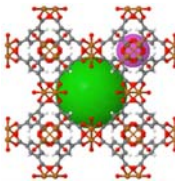


Figura 2.1. Imagen de una membrana de (a) PTMSP y (b) LI-CS.

Tabla 2.1. Propiedades de los materiales componentes de las membranas.

Material	Estructura	Propiedades
PTMSP		$\rho=0,75 \text{ g cm}^{-3}$ (Nagai et al., 2001)
CS		$\rho=1,43 \text{ g cm}^{-3}$ (Santos et al., 2016)
LI		$\rho=1,098 \text{ g cm}^{-3}$ (Santos et al., 2016)
LTA1		$\rho=1,530 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,4 nm tamaño de partícula=2,5 μm relación Si/Al=1 (Fernández-Barquín et al., 2015)
ITQ-29		$\rho=1,420 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,4 nm tamaño de partícula=2,5 μm relación Si/Al= ∞ (Fernández-Barquín et al., 2015)
Chabazita		$\rho=1,508 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,38 nm tamaño de partícula=1 μm relación Si/Al=5 (Fernández-Barquín et al., 2016)
LTA5		$\rho=1,498 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,40 nm tamaño de partícula=0,5 μm relación Si/Al=5 (Fernández-Barquín et al., 2016)

Rho		$\rho=1,442 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,36 nm tamaño de partícula=1,5 μm relación Si/Al=5 (Fernández-Barquín et al., 2016)
ZIF-8		$\rho=0,93 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,34 nm (Basu et al., 2011) tamaño de partícula=0,16 μm (Casado-Coterillo et al., 2015)
HKUST-1		$\rho=1,032 \text{ g cm}^{-3}$ tamaño de poro=0,35 nm (Basu et al., 2011) tamaño de partícula=0,34 μm (Casado-Coterillo et al., 2015)

Caracterización de las membranas

Permeación de gases

El sistema de permeación de gases consiste en un módulo de membrana de acero inoxidable (figura 2.2) compuesto por dos partes neumáticamente prensadas entre sí mediante juntas de Vitón que sellan la membrana, la cual se coloca sobre un soporte poroso de acero de porosidad 20% (Mott Corp., EE.UU.). La celda se coloca en un sistema a volumen constante cuyo esquema está representado en la figura 2.3, conectado mediante varias válvulas, desde la alimentación al permeado. Un transductor puntual (PT) y uno diferencial (DPT) (Omega, Reino Unido) miden los niveles de presión en la alimentación al inicio y a ambos lados de la membrana, durante todo el experimento, lo que permite monitorizar el volumen de gas que atraviesa la membrana. El módulo se sitúa en un baño termostático, para trabajar a condiciones isoterma.



Figura 2.2. Módulo de membranas planas.

Los experimentos de permeación se llevaron a cabo en un rango de temperaturas de 298 a 373 K. Los gases fueron alimentados a presión de $3 \pm 0,5$ bares, a los compartimentos de alimentación y permeado mediante las válvulas F y P, respectivamente. El permeado se evacuó, mediante la válvula de venteo, VP, al inicio del experimento de permeación para generar la

diferencia de presión necesaria para que el gas difunda a través de la membrana. Se midió la permeabilidad de N₂ y CO₂, en este orden, evacuando tanto el lado de alimentación como el de permeado antes de cada medida.

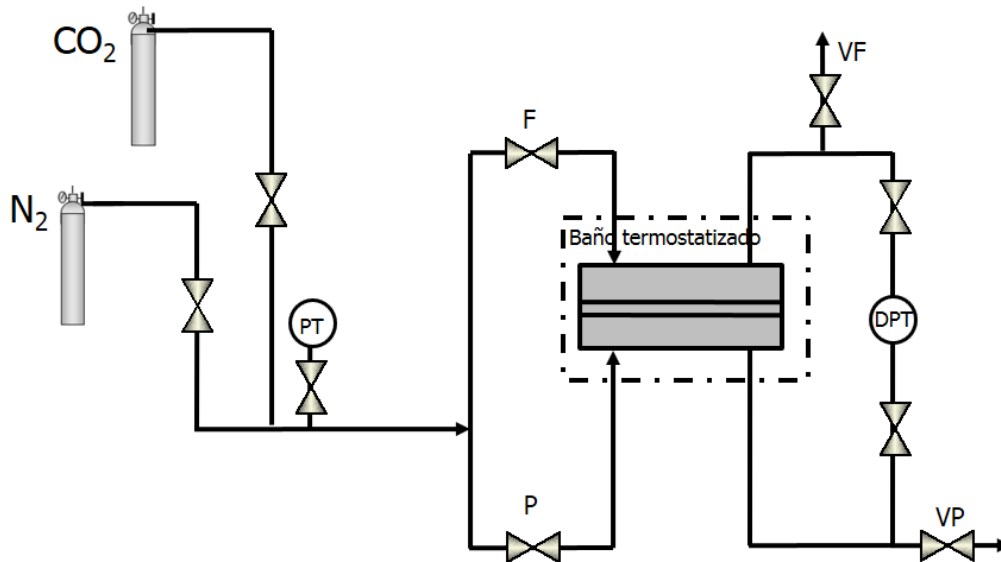


Figura 2.3. Esquema experimental para los experimentos de permeación de gases puros.

La permeación de gases a través de las membranas poliméricas densas tiene lugar por el mecanismo de disolución-difusión de la ecuación (2.1) (Wijmans y Baker, 1995),

$$P = D \cdot S \quad (2.1)$$

donde la permeabilidad (P) representa la cantidad de moléculas de gas que atraviesan la membrana, por lo tanto, es una medida de la productividad, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión y S ($\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) el coeficiente de solubilidad. La difusividad (D) es un factor cinético que mide la movilidad de las moléculas que pasan a través de los huecos del material de membrana. La solubilidad (S) es un factor termodinámico que está relacionado con el número de moléculas disueltas en el material de membrana y determina la afinidad del mismo por uno de los componentes de la mezcla. Por lo tanto, la diferencia de permeabilidades de distintos gases a través de una membrana no se debe únicamente a la difusividad, sino que también influyen las interacciones fisicoquímicas de estos gases con el material de la membrana, que determina la cantidad de gas que pasa por unidad de volumen.

La difusión de un gas a través de una membrana semipermeable se presenta en la figura 2.4.

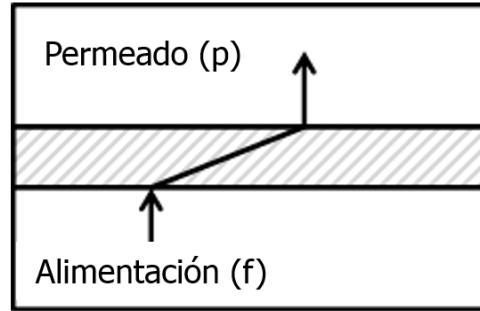


Figura 2.4. Mecanismo de difusión a través de una membrana semipermeable.

Aplicando un balance de masa en los compartimentos de alimentación y de permeado de la figura 2.4, resultan las ecuaciones (2.2) y (2.3) (Cussler, 1997):

$$V_f \frac{dp_{i,f}}{dt} = -A_m \cdot j_i \quad (2.2)$$

$$V_p \frac{dp_{i,p}}{dt} = -A_m \cdot j_i \quad (2.3)$$

Multiplicando las ecuaciones (2.2) y (2.3) por el inverso del volumen de alimentación y permeado, respectivamente, se obtiene la ecuación (2.4),

$$\frac{d}{dt}(p_{i,f} - p_{i,p}) = A_m \left(\frac{P}{\delta}\right) (p_{i,p} - p_{i,f}) \left(\frac{1}{V_f} + \frac{1}{V_p}\right) \quad (2.4)$$

donde β_m es un factor geométrico que depende del volumen de los compartimentos de alimentación y de permeado y del área efectiva de la membrana. En esta tesis, β_m ha tenido un valor en el rango de $81 - 110 \text{ m}^{-1}$, tras ajustes sucesivos del sistema experimental, y se calcula a partir de la ecuación (2.5), donde A_m , δ , $p_{i,f}$, $p_{i,p}$, V_f y V_p son el área, el espesor de la membrana, la presión parcial de i en la alimentación, la presión parcial del gas i ($i = \text{CO}_2, \text{N}_2$, en esta tesis) en el permeado, el volumen del compartimento de alimentación y el volumen del compartimento de permeado, respectivamente.

$$\beta_m = A_m \left(\frac{1}{V_f} + \frac{1}{V_p}\right) \quad (2.5)$$

Reorganizando las ecuaciones (2.4) y (2.5) e integrando, se obtiene la ecuación (2.6) que, cuando se alcanza el estado estacionario, permite calcular la permeabilidad de los gases puros, usando los datos de diferencia de presión entre los compartimentos de alimentación y permeado (Cussler, 1997).

$$\ln \left| \frac{(p_{i,f} - p_{i,p})_0}{(p_{i,f} - p_{i,p})} \right| = \ln \left| \frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right| = \left(\frac{P_i}{\delta} \right) \beta_m t \quad (2.6)$$

Donde p_f y p_p son la presión de alimentación y de permeado, respectivamente. P_i es la permeabilidad de i , se obtiene de la pendiente de la recta de representar la ecuación (2.6) en estado estacionario, δ es el espesor de la membrana. La permeabilidad intrínseca de una membrana se suele expresar en unidades de Barrer, definida como:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (2.7)$$

La selectividad ideal es un parámetro intrínseco del material que define la capacidad de una membrana para separar dos moléculas de una mezcla y se calcula a partir del cociente de sus permeabilidades, definido por la ecuación (2.8):

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (2.8)$$

Espesor de las membranas

El espesor de las membranas es una característica geométrica que influye en la permeabilidad de un gas a través de una de membrana. El espesor de las membranas se midió experimentalmente usando un micrómetro digital (*Mitutoyo digimatic micrometer*, IP 65, Japón) con una precisión de 0,001 mm, en cinco puntos del área efectiva de la membrana para conocer la media y la desviación estándar.

Análisis termogravimétricos

La resistencia térmica de los materiales de membrana se ha estudiado mediante análisis termogravimétricos (DTA-TGA) de las muestras usando una termobalanza (DTG-60H, SHIMADZU, Japón). Las muestras, de aproximadamente 2 – 5 mg, se midieron en crisoles de alúmina en aire, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 973 K.

Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los materiales de membrana se estudió por medio de difracción de rayos X a temperatura ambiente. Las muestras de las membranas de PTMSP y zeolita se midieron mediante un difractor X'Pert PRP MPD (Philips, Países Bajos) operando a 45 kV y 40 mA y equipado con un monocromador que provee una radiación de Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), y un ángulo detector sólido PIXcwl con un tamaño de paso de 0,05° en la Universidad Politécnica de Valencia. Las muestras de las MMM de MOF/LI-CS se midieron en un difractor D/max

2500 (Rigaku, Japón) con un tamaño de paso de 0,03° a 40 kV y 80 mA, en el rango 2,5 – 40° en el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las membranas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido con el equipo JEOL (JSM 5410, EE.UU.) a 20 kV de la Universidad Politécnica de Valencia, y el equipo Inspect F (HITACHI S2300, Japón), del Instituto de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza, sobre muestras sumergidas en N₂ (L) para su fracturación y recubiertas en oro a vacío (15 nm) a 10 kV para su observación.

Volumen libre y densidad

La densidad experimental de las membranas se midió gravimétricamente a través de la medida electrónica de su peso en una balanza de precisión 0,001 g (JP Selecta, España).

A partir de estas medidas se puede calcular el volumen libre, mediante la ecuación (2.9),

$$\phi_v = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{add}} \quad (2.9)$$

siendo ρ_{add} la densidad teórica, calculada a partir de la ecuación (2.10).

$$\rho_{add} = \frac{1}{\frac{1 - w_d}{\rho_c} + \frac{w_d}{\rho_d}} \quad (2.10)$$

La porosidad de las membranas de CS se puede calcular por el volumen ocupado por el agua y el volumen ocupado por la membrana, teniendo en cuenta la densidad del agua a 298 K (0,997 g cm⁻³) y la densidad de la membrana en estado seco (Casado-Coterillo et al., 2014). Por lo tanto, la fracción de huecos se puede calcular a partir de la ecuación (2.11).

$$\phi_v = \left(\frac{w_{húmedo} - w_{seco}}{\rho_{agua}} \right) + \frac{w_{seco}}{\rho_{húmedo}} \quad (2.11)$$

Capacidad de adsorción de agua

La adsorción de agua de las membranas se midió sumergiendo las membranas en agua desionizada durante 24 horas. El peso húmedo se obtuvo secando rápidamente la membrana con papel para eliminar el exceso de agua. La adsorción total de agua en el material de membrana se calculó a través de la ecuación (2.12),

$$W_U = 100 \cdot \left(\frac{w_{seco} - w_{húmedo}}{w_{húmedo}} \right) \quad (2.12)$$

donde w_{seco} es el peso seco de la membrana y w_{hum} el peso de la membrana con contenido de agua (g).

2.1.2. Resultados

Influencia de la relación Si/Al en las MMM de LTA/PTMSP

Como uno de los principales retos en la preparación de membranas mixtas es obtener una buena interacción entre las zeolitas y la matriz polimérica, se prepararon, en primer lugar, membranas de matriz mixta a partir de PTMSP y zeolitas de tamaño de poro pequeño con estructura tipo LTA, estudiando el efecto de la relación Si/Al de las zeolitas en su adhesión con el polímero rígido. Se utilizaron la zeolita A (LTA1) con relación Si/Al=1 y la ITQ-29, de Si/Al= ∞ (tabla 2.1).

Como se observa en la figura 2.5, la degradación térmica de las membranas empieza a 573 K y se mantiene baja hasta 623 K. La forma de las curvas de las MMM es muy similar a la del polímero puro debido a la baja carga empleada de la zeolita (5 – 20 % (m/m) con respecto del polímero), lo que indica el potencial de estos materiales de membrana para ser usados en procesos de separación a alta temperatura. De forma general, la carga real de la zeolita en la membrana coincide con el valor nominal, siendo $7,06 \pm 2,07$ y $20,04 \pm 1,36$ % (m/m) para las MMM de 5 y 20 % (m/m) LTA1/PTMSP, respectivamente. En el caso de las membranas mixtas de ITQ-29/PTMSP, la carga real de la zeolita es $11,8 \pm 6,86$ y $28,6 \pm 8,84$ % (m/m) para 5 y 20 % (m/m), respectivamente.

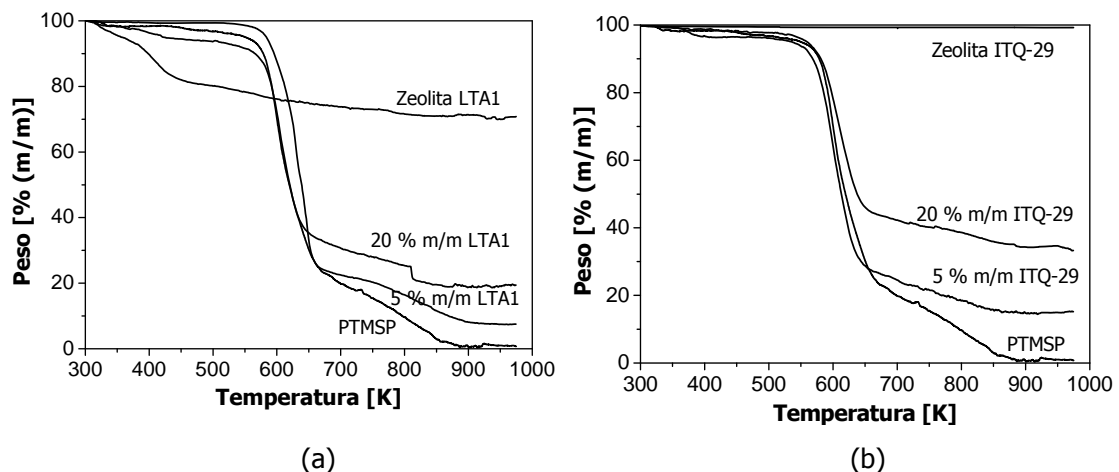


Figura 2.5. Análisis termogravimétricos de las MMM de (a) LTA1/PTMSP y (b) ITQ-29/PTMSP.

En la figura 2.6 (a) se observan los diagramas de difracción de rayos X de las MMM LTA1/PTMSP. Las reflexiones características de la zeolita LTA1 se hacen más fuertes a medida que aumenta la carga de esta, lo que revela su presencia en la matriz polimérica. De forma

general, la estrechez de una banda de difracción con alta intensidad indica una naturaleza cristalina, mientras que, si la banda es más ancha, la naturaleza del polímero será amorfa. Los principales picos de difracción de la zeolita LTA1 se presentan en ángulos alrededor de 7°, 10°, 24° y 27° (Baerlocher y McCusker, 2013). El PTMSP es un polímero amorfo, pero a medida que aumenta la carga de la zeolita LTA1, se observa que las bandas se desplazan a ángulos más hacia la derecha. Este comportamiento puede derivar de la fuerte interacción entre el polímero y la zeolita LTA1, lo que no se observa en el caso de la zeolita ITQ-29 en la figura 2.6 (b), donde las bandas más anchas e irregulares pueden revelar algunos cambios de orientación de las partículas debido a la aparición de huecos por el peor contacto entre la zeolita ITQ-29 (Si/Al=∞) y el PTMSP.

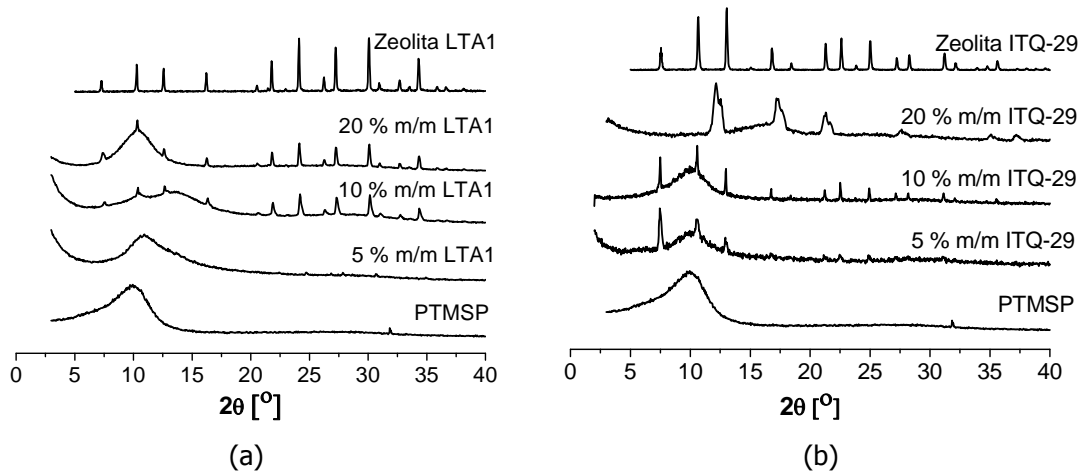


Figura 2.6. Difractogramas de rayos X de las MMMs de (a) LTA1/PTMSP y (b) ITQ-29/PTMSP.

Esta interacción entre el PTMSP y las partículas depende de la relación Si/Al, lo que también se puede observar a través de las imágenes de microscopía electrónica de barrido en la figura 2.7 donde se muestra la morfología de las secciones transversales de las MMM LTA1/PTMSP e ITQ-29/PTMSP. En las figuras 2.7 (d) y (e) se muestra que la buena dispersión de la membrana ITQ-29/PTMSP con 5 % (m/m) de carga desaparece cuando esta aumenta, dando lugar a huecos y defectos debido a una peor interacción entre la zeolita ITQ-29 y el polímero PTMSP (figura 2.7 (e)). Al aumentar la relación Si/Al, la concentración máxima de zeolita que mejora el comportamiento de la membrana disminuye, dando lugar a huecos y haciendo menos selectiva la membrana (Chaidou et al., 2012). Las diferencias en la composición de las zeolitas también dan lugar a diferentes morfologías. Por un lado, en las membranas de ITQ-29/PTMSP, las zeolitas se acumulan en el fondo de la membrana, debido a la mayor densidad de las zeolitas ($1,42 \text{ g cm}^{-3}$) que la del polímero ($0,75 \text{ g cm}^{-3}$). Esto ocurre en mayor medida que en MMM de ITQ-29/PSf (Casado-Coterillo et al., 2012), debido a la mayor diferencia de densidades. Por otro lado, como la densidad de la zeolita LTA1 ($1,53 \text{ g cm}^{-3}$) también es mayor que la del PTMSP (tabla 2.1), estas también se acumulan en el fondo y se aprecian dos capas diferenciadas. Para la MMM de 20 % (m/m) LTA1/PTMSP, se observa una capa en la parte superior, prácticamente de polímero puro, y una capa de zeolita en el fondo, donde el PTMSP actúa como adhesivo entre las fases.

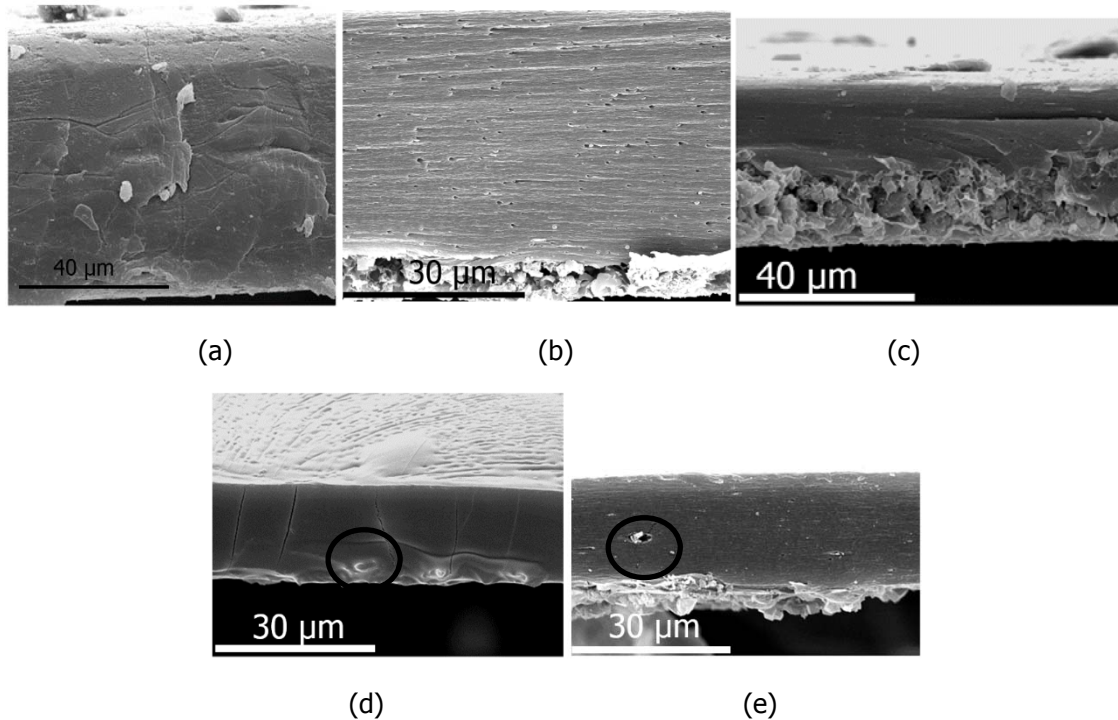


Figura 2.7. Morfologías de las secciones transversales de las MMM: (a) Membranas de PTMSP puras, (b) 5 % (m/m) LTA1/PTMSP, (c) 20 % (m/m) LTA1/PTMSP, (d) 5 % (m/m) ITQ-29/PTMSP, y (e) 20 % (m/m) ITQ-29/PTMSP.

La permeabilidad de las membranas puras de PTMSP disminuye con la temperatura debido a que el alto volumen libre, la rigidez y la estructura del PTMSP son más propensos a cambios en solubilidad que en difusividad (Merkel et al., 2001; Rowe et al., 2009), lo que se puede observar en la figura 2.8. La influencia de la temperatura en la permeabilidad de las MMM cambia con la carga y el tipo de zeolita utilizado. Las energías de activación de permeabilidad del PTMSP son $-7,1 \pm 1,4$ y $-12,6 \pm 4,1$ kJ mol⁻¹ para CO₂ y N₂, respectivamente, lo que está de acuerdo con otros valores de la bibliografía (Merkel et al., 2001). Las energías de activación de permeación de las MMM se muestran en la tabla 2.2 y aumentan con la carga de la zeolita LTA1, revelando un fenómeno de interacción entre las zeolitas y el PTMSP (Lau et al., 2014). Estas membranas obtuvieron valores de permeabilidad de CO₂ de 15590 ± 4760 Barrer, así como selectividades de 33 ± 11 , lo que prueba la buena adhesión y compatibilidad de las zeolitas de baja relación Si/Al con este polímero. Las energías de activación para las membranas de ITQ-29/PTMSP aumentan considerablemente para una carga del 5 % (m/m) y luego vuelven a disminuir a altas cargas, lo que es similar al fenómeno de entrecruzamiento (Qiu et al., 2006) y demuestra lo que se ha comentado antes relativo a la carga óptima para zeolitas de mayor relación Si/Al y por compatibilidad con el PTMSP.

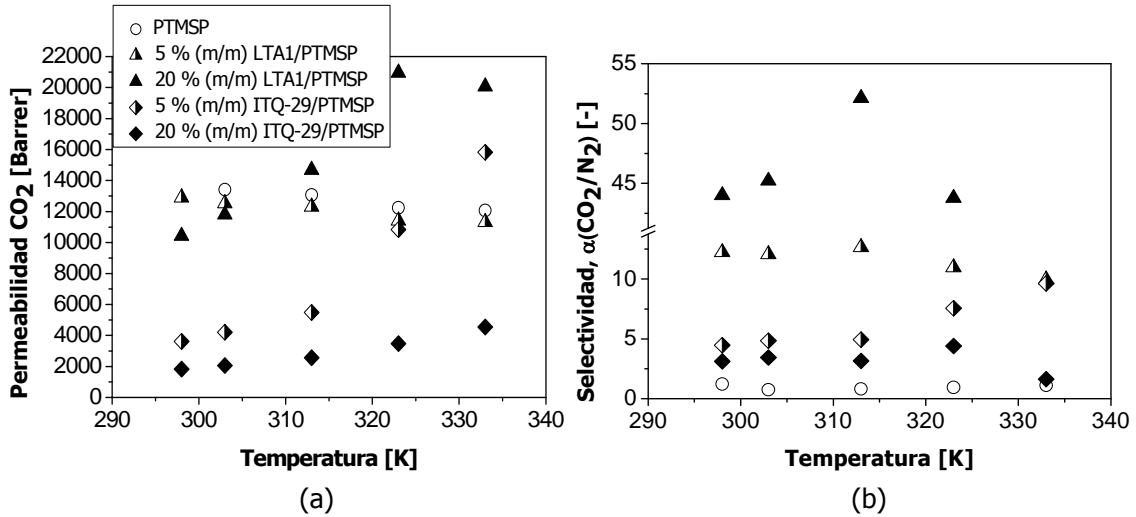


Figura 2.8. Influencia de la temperatura en (a) la permeabilidad del CO₂ y en (b) la selectividad CO₂/N₂.

Tabla 2.2. Energías de activación de permeación para las MMM [kJ mol⁻¹] con zeolitas de diferente Si/Al.

Carga de zeolita [% (m/m)]	LTA1/PTMSP		ITQ-29/PTMSP	
	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
5	-3,25 ± 1,35	-4,41 ± 2,03	35,90 ± 7.65	16,08 ± 1,53
20	17,21 ± 7,92	19,96 ± 10,70	15,19	3,01

La disminución de la permeabilidad se debe a la rigidificación de la cadena polimérica con las zeolitas o al bloqueo parcial de los poros de la zeolita por la cadena polimérica (Ozturk y Demirciyeva, 2013; Şen et al., 2007).

La selectividad de las MMM es mayor que la del polímero puro, especialmente a altas cargas de zeolita LTA1. Por esta razón, cabe pensar que las partículas de zeolita introducen un mecanismo de tamizado molecular (Hussain y König, 2012; Li et al., 2007; Nasir et al., 2013), que da lugar a una mayor selectividad en un punto óptimo de carga de zeolita. Sin embargo, la selectividad de las MMM del 20 % (m/m) de ITQ-29 disminuye en comparación con las del 5 % (m/m). Esto es debido a la aparición de huecos provocados por la peor interacción entre la zeolita de elevado Si/Al y la matriz polimérica. La relación Si/Al y la composición de la zeolita, influyen directamente en la afinidad e interacción entre los diferentes componentes de la membrana.

En el caso de las membranas de LTA1/PTMSP, la selectividad aumentó con la carga de la zeolita, siendo considerablemente mayor que la del polímero puro. Cuando la zeolita empleada es la ITQ-29, el valor de carga que dio mayor selectividad era inferior (5 % (m/m)).

La permselectividad del CO₂, que es el producto de la permeabilidad y la selectividad, aumentó mucho más que la del N₂ al aumentar la carga de la zeolita LTA1 en las MMM. Esto es

de nuevo debido al tamizado molecular impartido por las zeolitas, que se ha mantenido, incluso al aumentar la temperatura.

En la tabla 2.3 se muestran los valores de compactación de las MMM con zeolita LTA1 e ITQ-29. Estos valores se han calculado como la diferencia entre la densidad de las membranas antes y después de la serie de experimentos de permeación de gases puros. Se observa que en el caso de las MMM de LTA1/PTMSP, la compactación de las membranas puras de PTMSP se reduce mediante la incorporación de las zeolitas, aumentando a altas cargas de zeolita de nuevo. Sin embargo, la compactación de las MMM de ITQ-29/PTMSP es mayor que la del polímero puro, lo que se atribuye a que no existe una buena adhesión e interacción entre las partículas de pura sílice y el polímero hidrófobos.

Tabla 2.3. Valores de compactación de las MMM con LTA1 e ITQ-29.

Membrana	Densidad [g cm ⁻³]		Compactación [%]
	Antes de la permeación	Después de la permeación	
PTMSP	0,692	0,587	15,17
5 % (m/m) LTA1/PTMSP	0,692	0,628	9,25
10 % (m/m) LTA1/PTMSP	0,608	0,574	5,59
20 % (m/m) LTA1/PTMSP	0,904	0,618	31,64
5 % (m/m) ITQ-29/PTMSP	0,901	0,717	20,45
10 % (m/m) ITQ-29/PTMSP	0,721	0,542	24,82
20 % (m/m) ITQ-29/PTMSP	0,730	0,529	27,42

El adsorbente ideal de CO₂ debe ser un material con afinidad alta por el CO₂, alta capacidad de adsorción, combinada con alta selectividad (Kosinov et al., 2015). En este contexto, se ha observado en esta tesis que dentro de las MMM con zeolitas de topología de tipo LTA, presentaron mejores resultados aquellas membranas que contenían zeolitas con una relación Si/Al más inferior. Sin embargo, a menor relación Si/Al, mayor es la hidrofiliidad de la zeolita, y esto puede dar lugar a que las membranas presenten inestabilidad en presencia de humedad, componente principal en una corriente de gases de post-combustión (Ahmad y Hägg, 2013) o a que los poros de las zeolitas adsorban agua durante la preparación de las membranas mixtas (Chaidou et al., 2012) y el vapor de agua está presente en, prácticamente, todas las corrientes industriales de gases (Kanehashi et al., 2015a; Bains et al., 2017). La zeolita LTA1 presenta una fuerte hidrofiliidad, lo que puede dar lugar a que el agua adsorbida por la zeolita no sea fácilmente liberada a las temperaturas de la separación de CO₂ y N₂ (Huang y Caro, 2011). De hecho, el contenido de agua de las MMM de LTA1/PTMSP es del 2,57% mientras que el de las MMM ITQ-29/PTMSP es del 1,34% (figura 2.5). Por ello, se ha medido la adsorción de agua de

las membranas puras de PTMSP y de las MMM de LTA1/PTMSP, resultando en valores de adsorción de agua del 9,48% y 33,05%, respectivamente, después de estar durante diez días sumergidas en agua, lo que demuestra la mayor hidrofiliidad de las MMM en comparación con las membranas puras de PTMSP.

En la figura 2.9 se resume la relación entre las permeabilidades de las MMM y su selectividad en función de la carga de la zeolita, comparadas con el límite de Robeson para membranas poliméricas (Robeson et al., 2008). En el caso de las membranas de LTA1/PTMSP, su relación permeabilidad/selectividad mejora a medida que aumenta la carga de la zeolita, llegando incluso a superar el límite de Robeson las membranas que contienen un 20 % (m/m) de zeolita LTA1 en PTMSP. Este comportamiento permite comprobar que existe buena interacción entre la zeolita de baja relación Si/Al y el PTMSP. Esta conducta no se observa en el caso de las membranas que contienen la zeolita de pura sílice ITQ-29, donde la permselectividad del PTMSP solo se mejora por las MMM con el 5 % (m/m) de zeolita. Esto también se ha observado por Cheng et al. (2007) en otras MMM basadas en polímeros vítreos, donde existía un contacto interfacial pobre que fomentaba la aparición de huecos al aumentar la carga de la zeolita, en su caso ZSM-5. Estas diferencias en el comportamiento de las MMM con LTA1 e ITQ-29 se atribuyen a las diferentes relaciones de Si/Al que pueden afectar a la interacción entre el disolvente y la cadena polimérica durante el mezclado, y por lo tanto al comportamiento de las MMM (Moore et al., 2004). A menor relación Si/Al de las zeolitas mayor será su hidrofiliidad y basicidad y esto es lo que aumenta su compatibilidad con un polímero hidrófobo como el PTMSP.

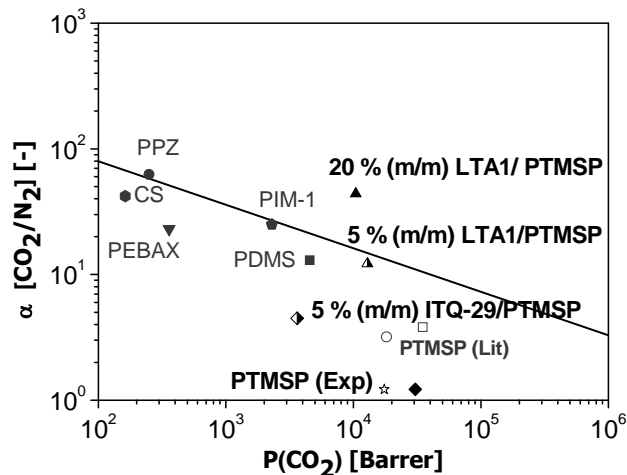


Figura 2.9. Límite de Robeson para la separación de CO₂/N₂ a 298 K. Se incluyen para comparación valores de la bibliografía para polímeros altamente permeables: PTMSP (Merkel et al., 2001), CS (El-Azzami y Grulke, 2009), Polifosfenceno (PPZ) (Jha y Way, 2008) y polidimetilsiloxano (PDMS) (Hussain y König, 2012).

Influencia de la topología de las zeolitas con Si/Al=5 en las MMM de PTMSP

Una vez que se ha observado que la menor relación de Si/Al de la zeolita favorece la afinidad con el polímero PTMSP, se estudió la influencia de las distintas topologías (CHA, LTA5 y Rho) de zeolitas de pequeño tamaño a un mismo valor de Si/Al=5, aún bajo, pero algo superior al de la zeolita LTA1, todas ellas con buena capacidad de adsorción del CO₂ y cuyas características están recogidas en la tabla 2.1.

Se ha estudiado la estabilidad térmica de estas MMM (figura 2.10), con temperaturas de descomposición de 556 ± 35 K muy similares a la de las membranas de PTMSP puro. Al igual que en la figura 2.5, a través de esta imagen, también se ha podido obtener la carga real de estas zeolitas en la matriz polimérica, siendo $7,58 \pm 7,30$, $12,26 \pm 3,26$ y $20,35 \pm 3,25$ para 5, 10 y 20 % (m/m) de las MMM CHA/PTMSP, respectivamente. En el caso de las MMM LTA5/PTMSP, la carga real de las zeolitas es $8,48 \pm 3,55$, $10,48 \pm 1,69$ y $22,09 \pm 2,09$ para 5, 10 y 20 % (m/m), respectivamente. Para las MMM Rho/PTMSP, la carga real de las zeolitas es $7,65 \pm 2,72$, $10,30 \pm 2,14$ y $19,71 \pm 2,90$ para el 5, 10 y 20 % (m/m), respectivamente. Las MMM CHA/PTMSP presentan un contenido de agua del 1,55%, las MMM LTA5/PTMSP del 2,38% y las MMM Rho/PTMSP del 1,35%. Hay una menor desviación de los valores nominales que la presentada por las MMM de ITQ-29/PTMSP, lo que señala la mejor dispersión y adhesión de las partículas de Si/Al de 5 en la matriz de la membrana, como se comprobará a continuación.

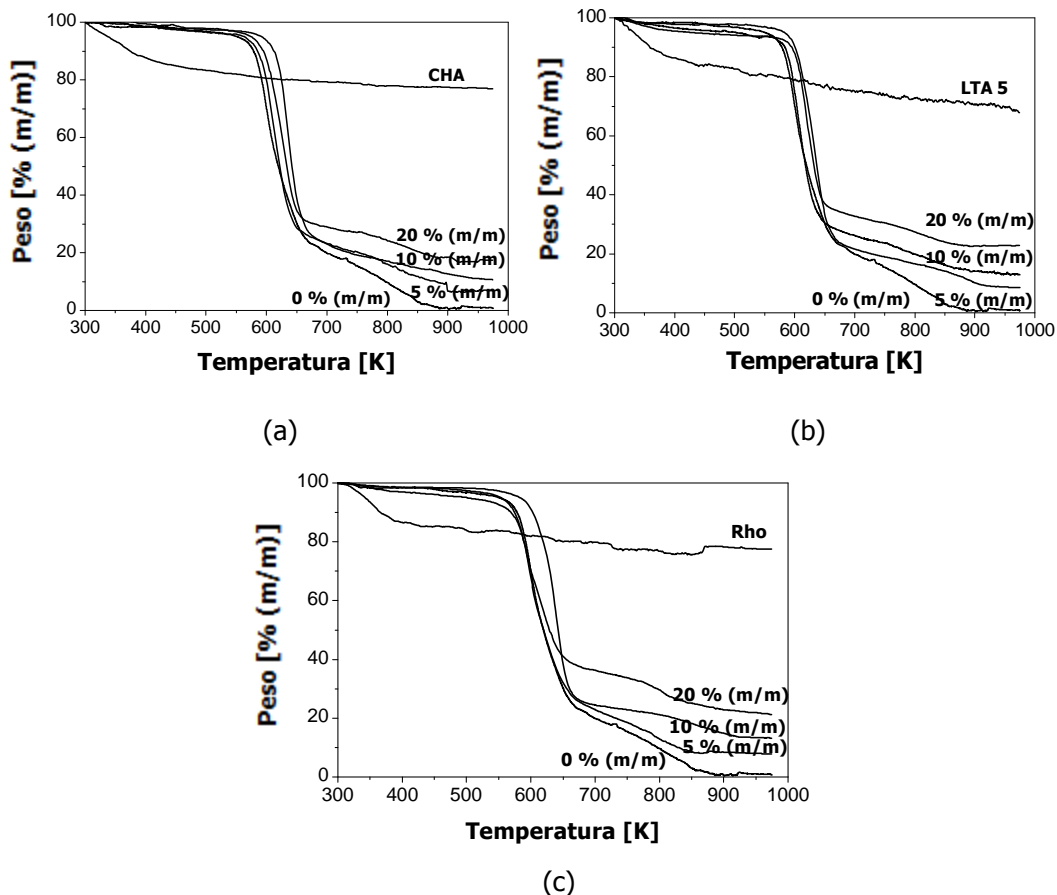


Figura 2.10. Análisis termogravimétricos de las MMMs (a) CHA/PTMSP, (b) LTA5/PTMSP y (c) Rho/PTMSP.

Los difractogramas de rayos X de las membranas, que se muestran en la figura 2.11, revelan la presencia de las zeolitas en la matriz polimérica, marcándose los principales planos correspondientes al patrón de cada zeolita. Además, los picos se hacen más intensos a medida que aumenta la carga de estas. En el caso de la membrana 20 % (m/m) CHA/PTMSP, el ancho de los picos se atribuye a la aparición de huecos a altas cargas de zeolita, lo que es habitual con zeolitas grandes a cargas elevadas, y que de nuevo refleja que hay un valor óptimo de carga para estas zeolitas, como en otros trabajos (Chaidou et al., 2012; Ozturk y Demirciyeva, 2013). Otra información que se obtiene de la figura 2.11 es que el patrón primario de PTMSP se ve afectado por la introducción de las zeolitas, sin importar la tipología de estas, porque la banda ancha principal del PTMSP disminuye al aumentar la carga de zeolita. La cristalinidad de la MMM se ve modificada con la adición de las zeolitas (Ahmad y Hägg, 2013), lo que afectará a la permeabilidad de las MMM porque solo la parte amorfa es permeable (Shen y Lua 2013).

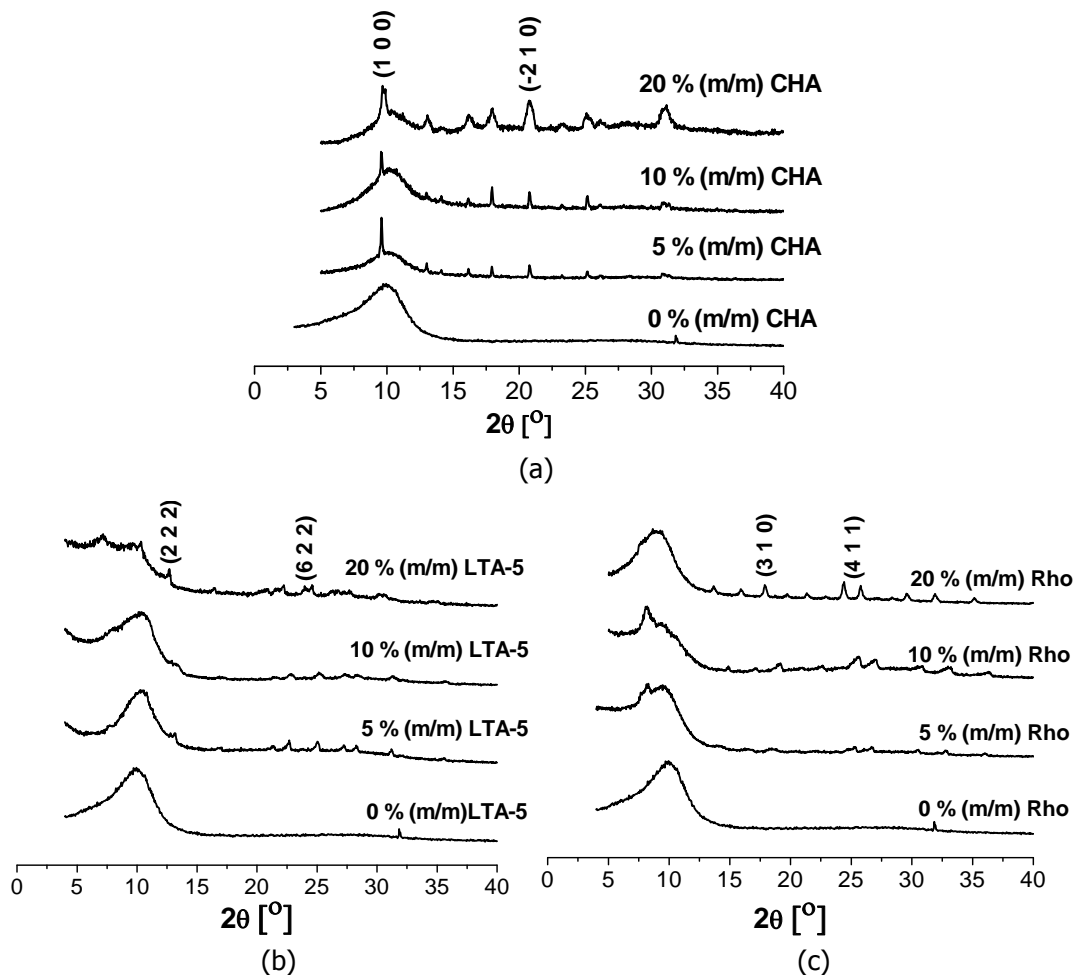


Figura 2.11. Difractogramas de rayos X de las MMM (a) CHA/PTMSP, (b) LTA5/PTMSP y (c) Rho/PTMSP, con Si/Al=5.

En la figura 2.12 se muestran las imágenes de las secciones transversales de las distintas MMM con zeolitas Si/Al=5 en PTMSP. Aunque se observa una distribución heterogénea de las zeolitas, debido a que sedimentan en el lado de la membrana que está en contacto con la placa, lo que da lugar a una morfología asimétrica (Clarizia et al., 2004; Şen et al., 2007), también se

observa una mejor dispersión de las zeolitas tipo LTA5, probablemente debido al menor tamaño de estas partículas. Las partículas de CHA son demasiado grandes por lo que no se consiguieron membranas de 20 % (m/m) CHA/PTMSP sin defectos, confirmando un valor óptimo de carga a menores valores (10 % (m/m)), para esta zeolita.

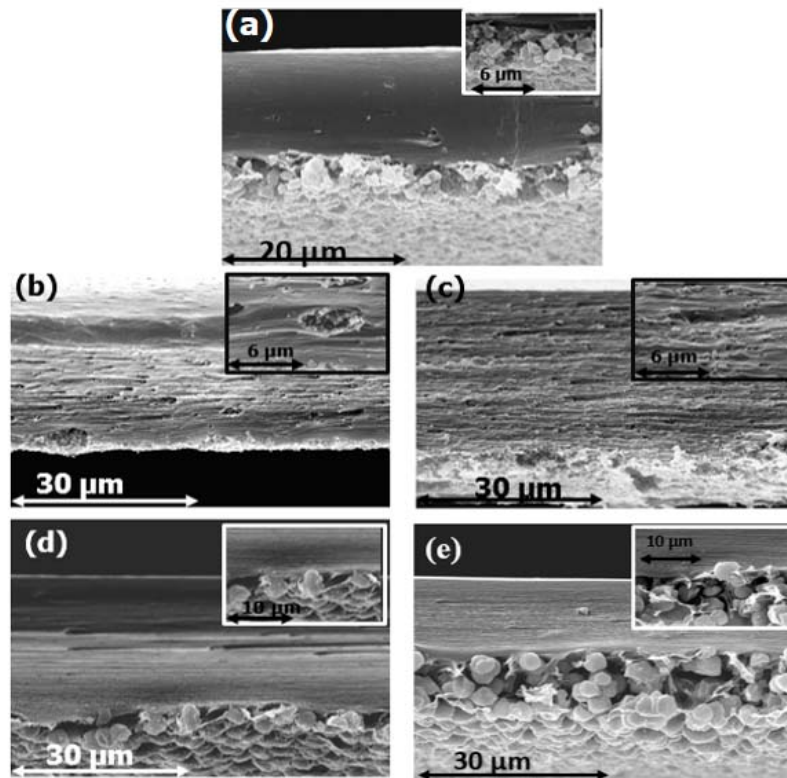
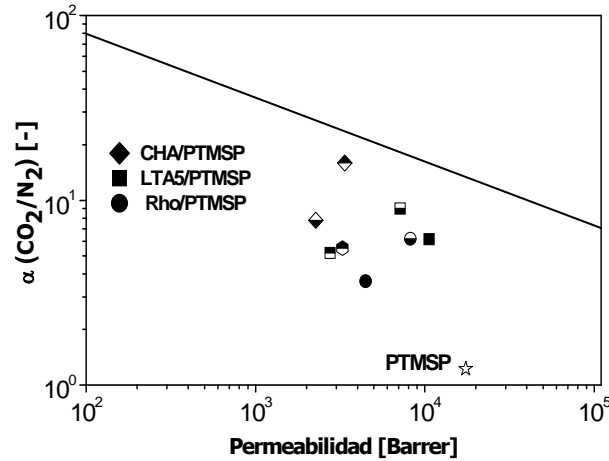


Figura 2.12. Morfología de las secciones transversales de las MMM de: (a) 5 % (m/m) CHA/PTMSP, (b) 5 % (m/m) LTA5/PTMSP, (c) 20 % (m/m) LTA5/PTMSP, (d) 5 % (m/m) Rho/PTMSP y (e) 20 % (m/m) Rho/PTMSP.

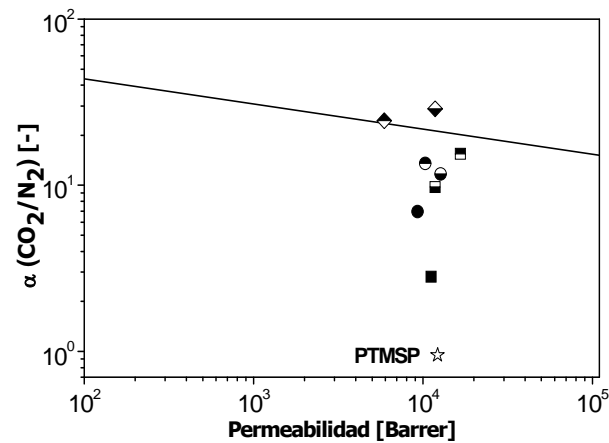
Influencia de la temperatura en las propiedades de transporte de MMM de zeolitas de Si/Al=5 y PTMSP

La permeabilidad de CO₂ a través de las MMM aumenta con la temperatura, independientemente del tipo de zeolita y carga empleada. En la figura 2.13, se puede observar cómo la relación entre la permeabilidad y selectividad de las MMM ha mejorado tanto a 298 K como a 323 K, con respecto a la del polímero puro. A 298 K la permeabilidad de CO₂ de las MMM se reduce ligeramente en comparación con la del polímero puro. Esto se atribuye al aumento de cristalinidad observado en la figura 2.11 ocasionado por la introducción de las zeolitas en la membrana, así como a la buena interacción con las cadenas del PTMSP, que previene la aparición de huecos, como se vio por microscopía en la figura 2.12. La permeabilidad de CO₂ disminuye para LTA5 y Rho como ocurría para LTA1 e ITQ-29 a 298 K en la figura 2.9, pero este efecto se suaviza al aumentar la temperatura. Para la membrana de CHA de poros más grandes, el efecto

es inverso y al aumentar la temperatura no mejora porque los huecos o defectos son mayores que la mayor flexibilidad del polímero a 333 K. Además, el efecto de tamizado molecular hace que la selectividad CO_2/N_2 ideal de las MMM sea mayor que la de las membranas de polímero puro, en todo el rango de temperatura estudiado. De forma general, la selectividad de CO_2/N_2 aumenta hasta el 10% (m/m) de zeolita y luego vuelve a disminuir, debido a la aparición de huecos a partir de un vapor óptimo de carga (Mahajan et al., 2002; Rezakazemi et al., 2014).



(a)



(b)

Figura 2.13. Límite de Robeson a (a) 298 K y (b) 323 K. Los símbolos rellenos por la mitad representan las cargas del 5 % (m/m) (◐) y del 10 % (m/m) (◑) respectivamente. Los símbolos rellenos completamente corresponden a la carga del 20 % (m/m) (Robeson, 2008; Rowe et al., 2010).

En la tabla 2.4 se muestran los valores de compactación de las MMM con zeolitas de $\text{Si}/\text{Al}=5$. Se observa que las zeolitas de menor tamaño tienen menor efecto a menor carga de zeolita en la compactación de la membrana, al igual que ocurría con las MMM de LTA1 e ITQ-29 en la tabla 2.3 cuando hay una buena interacción entre PTMSP y los aditivos (Smith et al., 2016). Se puede esperar una mayor resistencia al envejecimiento físico ya que la estructura de elevado volumen libre se mantiene durante más tiempo en las MMM que en las membranas puras de PTMSP.

Tabla 2.4. Valores de compactación de las MMM con zeolitas (Si/Al=5) y PTMSP.

Membrana	Densidad antes de experimentos [g cm ⁻³]	Densidad después de experimentos [g cm ⁻³]	Compactación [%]
5 % (m/m) CHA/PTMSP	0,771	0,571	25,94
10 % (m/m) CHA/PTMSP	0,896	0,739	17,52
5 % (m/m) LTA5/PTMSP	0,745	0,566	24,03
10 % (m/m) LTA5/PTMSP	0,969	0,785	18,99
20 % (m/m) LTA5/PTMSP	0,961	0,861	10,41
5 % (m/m) Rho/PTMSP	0,899	0,688	23,47
10 % (m/m) Rho/PTMSP	0,638	0,517	18,97
20 % (m/m) Rho/PTMSP	1,051	0,900	14,37

De igual manera, la permeabilidad de CO₂ y N₂ con la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius, en el rango estudiado. Las energías de activación de permeación de las MMM con las zeolitas Si/Al=5 se muestran en la tabla 2.5. Se aprecia que presentan valores mayores que las del polímero puro, ya que la solubilidad de las zeolitas también está desempeñando un papel en el transporte de gases y son positivos en todos los casos menos en LTA5 al 5 y 20 % (m/m), lo que se asemeja con la energía de activación de la LTA1 al 5% (m/m) de la tabla 2.2. Sin embargo, la LTA5 no se comporta exactamente igual que la LTA1, debido a que la interacción con el PTMSP no es tan buena. Cabe destacar que las MMM de LTA5/PTMSP dan las permeabilidades más altas, probablemente debido a los poros grandes interconectados tridimensionalmente de las zeolitas LTA5 (Bastani et al., 2013; Ozturk y Demirciyeva, 2013) lo que aumenta la contribución de la difusividad a la permeabilidad de estas membranas.

Tabla 2.5. Energías de activación de permeabilidad para el CO₂ y el N₂ a través de las MMM con las zeolitas con Si/Al=5.

Membrana	Carga de zeolita [% (m/m)]	E _p [kJ mol ⁻¹]	
		CO ₂	N ₂
PTMSP	0	-7,10 ± 1,4	-12,6 ± 4,1
CHA/PTMSP	5	46,53 ± 14,72	12,13 ± 3,17
	10	16,53 ± 8,75	7,19 ± 2,67
LTA5/PTMSP	5	-11,23 ± 9,18	42,29 ± 13,05
	10	18,76 ± 16,18	42,46 ± 15,17
	20	-5,88 ± 1,38	23,14 ± 16,14
Rho/PTMSP	5	14,64 ± 3,68	-5,04 ± 0,69
	10	26,43 ± 2,75	21,38 ± 8,54
	20	18,33	10,14

Estudio de la separación CO₂/N₂ en MMM de LI-CS

A partir de trabajos previos del grupo con MMM de tres componentes (3MMM), ETS-10, LI y CS, se observó que la adición del ETS-10 mejoraba la resistencia mecánica de las membranas, además de la selectividad (CO₂/N₂), debido a la compatibilidad iónica de los componentes (Casado-Coterillo et al., 2014).

En aras de la búsqueda de materiales compatibles y selectivos al CO₂ con potencial en la preparación de MMM de LI y CS, con el fin de aumentar la estabilidad térmica y mecánica de estas membranas, en esta tesis se decidió preparar MMM de tres componentes añadiendo nanopartículas de ZIF-8 y HKUST-1 en diferentes cargas (5 – 20 % (m/m)) a la matriz de LI-CS, con el fin de mejorar su selectividad CO₂/N₂.

Los parámetros de solubilidad de Hansen (HSP), son una herramienta práctica para predecir la compatibilidad de los materiales y la buena adhesión entre los componentes (Zhu Ryberg et al., 2011), así como a la diferente afinidad por el CO₂ o N₂ (Hansen, 2007). Los HSP se basan en parámetros de dispersión y en energías de enlaces polares y de hidrógeno, para identificar la interacción entre los componentes y los gases, según la ecuación (2.13),

$$\gamma^2 = \left(\frac{E_D}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{E_P}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{E_H}{V_m}\right)^2 = \gamma_D^2 + \gamma_P^2 + \gamma_H^2 \quad (2.13)$$

donde γ es el parámetro de solubilidad total y V_m el volumen molar, los parámetros se dan en MPa^{1/2}. Esta solubilidad total corresponde a un punto en el espacio de Hansen y la distancia entre dos puntos está dada por R_a , a través de la ecuación (2.14).

$$R_a^2 = 4(\gamma_{D1} - \gamma_{D2})^2 + (\gamma_{P1} - \gamma_{P2})^2 + (\gamma_{H1} - \gamma_{H2})^2 \quad (2.14)$$

Como a menor distancia R_a entre dos componentes, mejor es la compatibilidad entre ellos, esta aproximación se ha utilizado para estimar la compatibilidad de las MMM de tres componentes basadas en MOF/LI-CS. En la tabla 2.6 se muestran los parámetros de solubilidad de Hansen de los materiales empleados en la fabricación de las 3MMM. Dado que R_a entre el LI y ZIF-8 y HKUST-1 tiene valores de 11,8 y 9,7 MPa^{1/2}, respectivamente, se puede esperar mejor adhesión entre HKUST-1 y LI-CS.

Tabla 2.6. Parámetros de solubilidad de Hansen γ_D , γ_P , γ_H y γ para CS, [emim][Ac] LI, HKUST-1 y ZIF-8 y el factor de interacción R_a con CS y LI (columnas A y B, respectivamente).

	γ_D [MPa ^{1/2}]	γ_P [MPa ^{1/2}]	γ_H [MPa ^{1/2}]	R_a [-CS] A	R_a [-LI] B
CS	17,8	14,2	24,1	0	11,4
LI	14,2	8,8	17,0	11,4	0,0
HKUST-1	17,9	9,9	10,7	14,1	9,7
ZIF-8	20,8	8,6	16,4	11,2	11,8
CO₂	15,7	6,3	5,7	20,5	11,9
N₂	11,9	0,0	0,0	30,4	19,7

En la figura 2.14 se muestran los análisis termogravimétricos de estas 3MMM. Se observa que las curvas siguen las tres etapas de degradación térmica típicas del CS: primero una etapa hasta 392 K, que corresponde a la eliminación del agua libre, posteriormente, una segunda etapa hasta 700 K para la eliminación del agua enlazada o estructural y finalmente una etapa de descomposición del polímero. En la figura 2.14 (a) a medida que aumenta el contenido de ZIF-8, la temperatura de descomposición de las membranas aumenta de 441 K (5 % (m/m) ZIF-8) a 559 K (20 % (m/m) ZIF-8), probablemente debido al aumento del número de enlaces de hidrógeno y la disminución del contenido orgánico en la matriz de la membrana (Wang et al., 2008). La descomposición térmica de las MMM de HKUST-1/LI-CS (figura 2.14 (b)) es un poco más baja que la de las membranas de ZIF-8/LI-CS, siendo 430 ± 12 K la de HKUST-1/LI-CS y 453 ± 10 K la de ZIF-8/LI-CS.

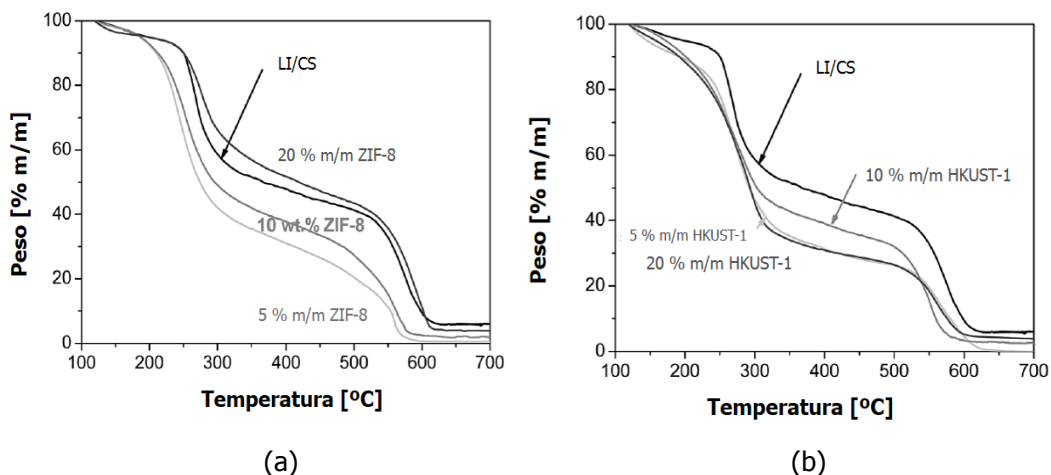


Figura 2.14. Análisis termogravimétricos de las 3MMM: (a) de ZIF-8/LI-CS y (b) de HKUST-1/LI-CS.

En la figura 2.15 se muestran las difracciones de rayos X de estas 3MMM. Los picos anchos que se sitúan alrededor de 12° y 20° se corresponden con las formas cristalinas I y II del CS. Estos picos se observan en las membranas de CS, en los ángulos $11,2^\circ$ y 18° (I) y $20,9^\circ$ y 28°

(II) (Casado-Coterillo et al., 2014), mientras que en aquellas que contienen LI prácticamente desaparecen. Esto se debe a la alteración de la naturaleza semi-cristalina del CS tras la adición del líquido iónico (Xie y Li, 2006). Los picos característicos del ZIF-8 y el HKUST-1 no se aprecian. Esto puede atribuirse al tamaño nanométrico de las partículas y la buena interacción y mezcla a nivel molecular entre las nanopartículas y la matriz polimérica de CS (Casettari et al., 2012). Hao et al. (2013) atribuyeron la desaparición de los picos característicos de las partículas de ZIF-8 a la destrucción de la estructura semicristalina por el ambiente ácido inducido por el LI libre, que en su caso era [emim][BF₄], lo que en esta tesis puede haberse acentuado por el uso del ácido acético diluido como disolvente del CS en la síntesis de las membranas (Casado-Coterillo et al., 2014).

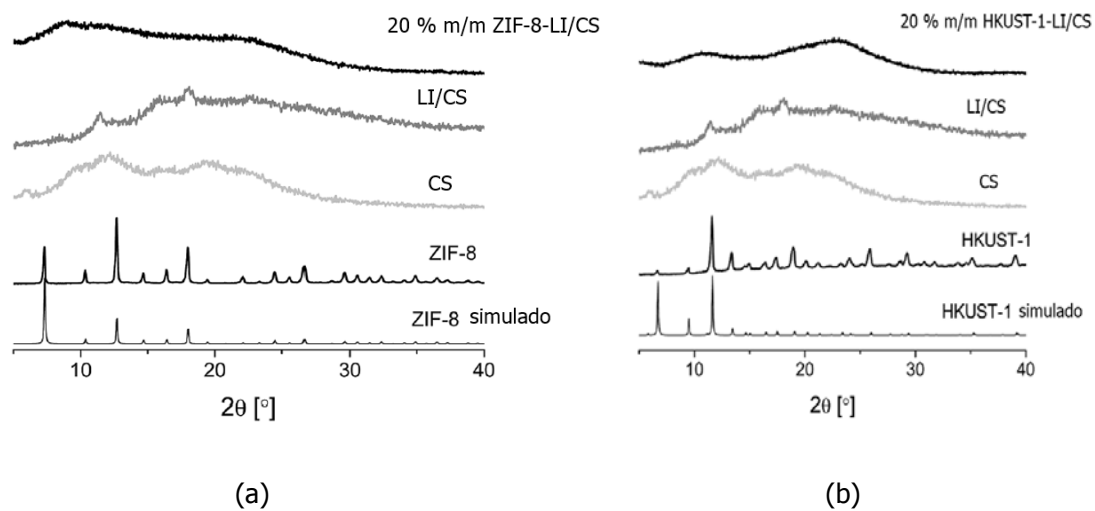


Figura 2.15. Difractogramas de rayos X de las 3MMM de LI-CS con (a) ZIF-8 y (b) HKUST-1. Los diagramas simulados se obtuvieron usando DIAMOND 3.2k y ficheros de información cristalográfica (CIF) 4118891 y 2300380 para ZIF-8 y HKUST-1, respectivamente.

En la figura 2.16 se muestran las imágenes de microscopía de las secciones transversales de estas 3MMM, donde también se puede apreciar la dispersión e interacción de los componentes. Se observa que incluso en las 3MMM con menor carga de HKUST-1 ocurre algo de sedimentación de las partículas en el fondo, quizá por la proximidad entre los valores de densidad de CS, LI, ZIF-8 y HKUST-1 (tabla 2.1). Sin embargo, a partir de la Figura 2.17 (a), se puede distinguir la presencia homogénea de Cu a lo largo del espesor de la membrana, con un contenido real de $19,6 \pm 2,7$ % (m/m) para la membrana de 20% (m/m) de HKUST-1/LI-CS. La difracción de electrones también revela que existe homogeneidad en la dispersión del Zn a lo largo del espesor de la membrana de 20% (m/m) ZIF-8/LI-CS, con un contenido real de $17,7 \pm 0,1$ % (m/m), en la figura 2.17 (b).

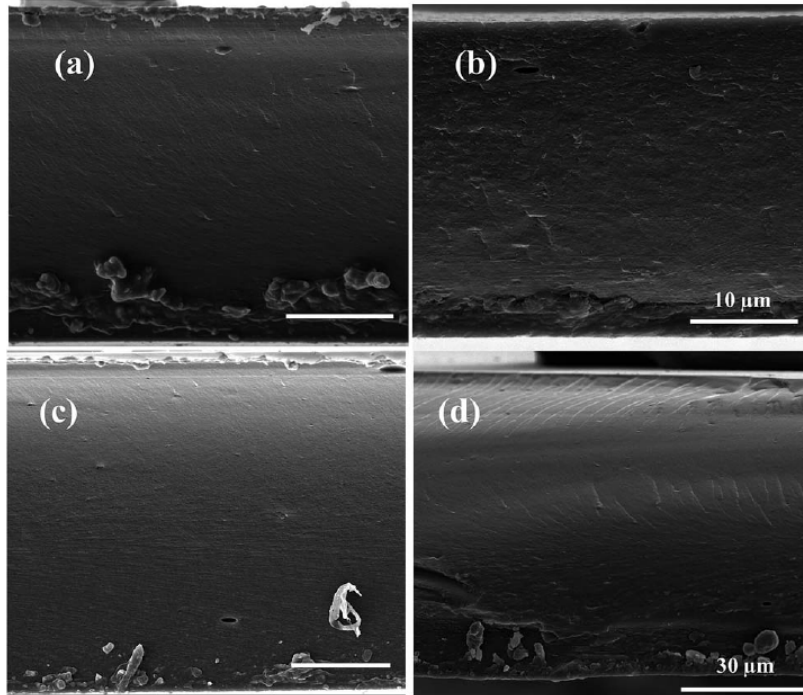


Figura 2.16. Morfología de las secciones transversales de las 3MMM de LI-CS: (a) 5 % (m/m) HKUST-1, (b) 20 % (m/m) HKUST-1, (c) 10 % (m/m) ZIF-8 y (d) 20% (m/m) ZIF-8, respectivamente. Las escalas corresponden a 20 μm , a no ser que se indique lo contrario.

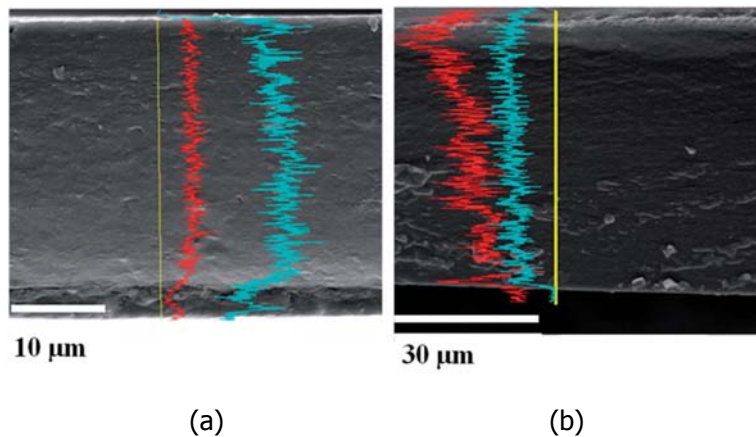


Figura 2.17. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con difracción de electrones (EDX) de las 3MMM de (a) HKUST-1 y (b) ZIF-8, con una carga del 20 % (m/m).

La fracción de volumen de huecos, ϕ_v , calculada a partir de la ecuación (2.11), es una medida del volumen libre al calcular la fracción de volumen real que las partículas de ZIF-8 o HKUST-1 ocupan en las 3MMM, para tener en cuenta las no idealidades en el comportamiento de las 3MMM en la permeación de gases, como en las tablas 2.3 y 2.4 se tuvieron en cuenta las diferencias de densidad en las MMM de zeolita/PTMSP. En las 3MMM, la fracción de volumen de huecos disminuye tanto con el contenido de ZIF-8 como de HKUST-1, de 37 % (v/v) en las membranas de LI-CS al 24 % y 33 % para las MMM de 20 % (m/m) de ZIF-8/LI-CS y 20 % (m/m) de HKUST-1/LI-CS, respectivamente. En cuanto a la adsorción de agua, que es una medida

de la hidrofiliidad y estabilidad mecánica en presencia de corrientes húmedas, calculada según la ecuación (2.12), sigue la misma tendencia que la fracción de volumen de huecos, coincidiendo con lo publicado para 3MMM de ZIF-8/PIM-1 (Bushell et al., 2013). La adsorción de agua descendió desde el 93% para las membranas de LI-CS a 26% y 57%, respectivamente, para las 3MMM de 20 % (m/m) de ZIF-8/LI-CS y 20 % (m/m) HKUST-1/LI-CS.

En la figura 2.18 se muestra la permeabilidad y la selectividad de las membranas frente al límite de Robeson para la separación CO₂/N₂ a 298 K y a 323 K. Aunque la selectividad ideal de estas membranas aún queda por debajo de este límite, el rendimiento en la separación CO₂/N₂ de las MMM de 10 % (m/m) ZIF-8/LI-CS y 5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS aumenta con el contenido de los MOF y con la temperatura, en contraposición con las membranas de LI-CS cuya selectividad era 4,25 ± 0,5 e independiente de la temperatura en todo el rango estudiado (Santos et al., 2016). El mayor aumento frente a la separación de CO₂/N₂ se ha obtenido para las 3MMM de 10 % (m/m) ZIF-8/LI-CS y 5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS. Esto se atribuye a la buena adhesión y compatibilidad entre el líquido iónico, las partículas microporosas y la matriz polimérica (Basu et al., 2011; Hao et al., 2013). Se consigue una mejor adhesión entre la matriz continua de LI-CS y las partículas de ZIF-8 debido a la mayor similitud entre la composición química de ZIF-8 y el LI. Este motivo, junto con el mayor tamaño de partícula de HKUST-1 que ZIF-8 hace que el mejor comportamiento de las MMM basadas en HKUST-1 se haya obtenido con la carga más baja empleada (5 % (m/m)). De nuevo los valores óptimos de carga comunes en MMM de los que se ha hablado antes aparecen en esta tesis.

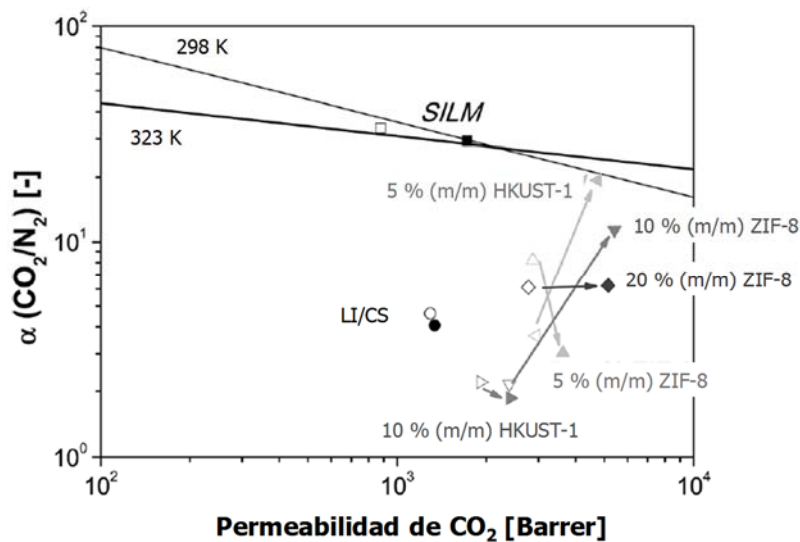


Figura 2.18. Límite de Robeson para la separación de CO₂/N₂ a 298 K (Robeson, 2008) y 323 K (Rowe et al., 2010). Los símbolos vacíos corresponden a 298 K, mientras y los rellenos a 323 K. Los datos de las membranas soportadas de líquido iónico (SILM) se han tomado de (Santos et al., 2014) y las LI-CS de (Santos et al., 2016) para comparar. Las líneas representan la evolución de cada material de membrana al aumentar la temperatura.

Mecanismo de transporte a través de MMM

El comportamiento de las MMM se ha ajustado a varias expresiones teóricas que relacionan el transporte de gas a través de la MMM con la morfología de la membrana impuesta por la carga del relleno. Aunque el modelo más común en MMM es el basado en la ecuación de Maxwell, con el fin de tener en cuenta las no idealidades de las MMM que afectan al comportamiento de la membrana, se aplicó el modelo de Maxwell de dos fases modificado (Kanehashi et al., 2015b; Moore et al., 2004).

La permeabilidad P_{3MM} de este sistema se obtiene estimando la permeabilidad a través de la fase "pseudo-insertada", (figura 1.6) (Li et al., 2006; Moore y Koros, 2005). Cuando se asume a los rellenos como esferas ideales, $n=1/3$, la ecuación (1.2) se convierte en la ecuación (2.15),

$$P_{eff} = P_I \left[\frac{P_d + 2P_I - 2\phi_S(P_I - P_d)}{P_d + 2P_I + \phi_S(P_I - P_d)} \right] \quad (2.15)$$

donde P_I es la permeabilidad de la interfase, P_d es la permeabilidad a través de la fase dispersa que, en esta tesis para las LTA1 se ha tomado a partir de Shen y Lua (2013), para la ITQ-29 a partir de Nguyen et al. (2011), para ZIF-8 a partir de Bushell et al. (2013) y para HKUST-1 a partir de Varela-Guerrero et al. (2010), ϕ_S es la fracción volumétrica de la fase insertada dada la ecuación (2.16):

$$\phi_S = \frac{\phi_d}{\phi_d + \phi_I} = \frac{r_d^3}{(r_d + \ell_I)^3} \quad (2.16)$$

Aquí, ϕ_d y ϕ_I son la fracción volumétrica total en la membrana de la carga y la interfase, respectivamente, r_d es el radio de la partícula y el espesor de la interfase entre el polímero y el relleno es ℓ_I . El valor de la permeabilidad P_{eff} de la ecuación (2.15) se usa otra vez la ecuación (2.17) para predecir la permeabilidad P_{3MM} para las membranas de matriz mixtas de dos y tres componentes.

$$P_{3MM} = P_M \left[\frac{P_{eff} + 2P_c - 2(\phi_d + \phi_I)(P_c - P_{eff})}{P_{eff} + 2P_c + (\phi_d + \phi_I)(P_c - P_{eff})} \right] \quad (2.17)$$

P_c es la permeabilidad a través de la matriz polimérica de PTMSP o LI-CS, que para esta tesis se ha obtenido experimentalmente. Como $\phi_d + \phi_I$ dan lugar a un valor próximo a la unidad, la matriz polimérica se rigidifica, por lo que hay que tener en cuenta un factor de rigidificación, β , que varía según el tipo de gas (Hao et al., 2013).

La naturaleza semicristalina del polímero se tiene en cuenta por un factor, λ , que representa la fracción volumétrica del polímero amorfo responsable del transporte de gas (Shen y Lua, 2013),

$$\lambda = 1 - \chi \quad (2.18)$$

donde χ es la cristalinidad de la membrana, siendo 0,18 para la membrana LI-CS medida a partir del espectro FTIR (Casado-Coterillo et al., 2014) y 0 para el PTMSP.

La permeabilidad de la interfase, P_i , según la ecuación (2.15) tiene en cuenta el factor de inmovilización para representar el grado de rigidificación en los segmentos inter-cristalinos, que se define como lo mostrado en la ecuación (2.19):

$$P_c = P_c \cdot \lambda^2 / \beta \quad (2.19)$$

Este modelo se basa en dos parámetros que se pueden estimar de forma iterativa para ajustar la permeabilidad experimental y la calculada. Estos dos parámetros son el espesor de la interfase ℓ_1 (μm), que tiene en cuenta la posible presencia de los huecos que dan lugar a un aumento de permeabilidad y disminución de selectividad y el factor de inmovilización de la cadena β , que tiene en cuenta la rigidificación de la matriz polimérica, lo que da lugar a un aumento de la selectividad y a una disminución de la permeabilidad.

La precisión de estas ecuaciones para ajustar los datos experimentales se evalúa mediante la media minimizada del error absoluto, AARE, entre la permeabilidad calculada y experimental del CO_2 y N_2 , respectivamente (ecuación (2.20)).

$$\%AARE = \frac{100}{NPD} \cdot \sum_{i=1}^{NPD} \left| \frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right| \quad (2.20)$$

Para las MMM basadas en PTMSP, los valores calculados de permeabilidad se compararon con los valores experimentales en función de la temperatura, la carga de la zeolita y la relación Si/Al, con errores menores al 10%. El parámetro β depende de la naturaleza de la molécula de gas, debido a que presenta valores diferentes para CO_2 y para N_2 (Li et al., 2006) y disminuye con la temperatura de operación, como se muestra en las tablas 2.7 y 2.8. El parámetro ℓ_1 está afectado por la relación Si/Al de las zeolitas (Chaidou et al., 2012), lo que puede atribuirse a la diferente interacción de las zeolitas con la matriz polimérica. El espesor de la interfase ℓ_1 de las MMM con zeolitas con relación Si/Al=1 es independiente del tipo de gas y temperatura.

Tabla 2.7. Parámetros estimados del modelo de Maxwell modificado para ajustar el comportamiento de las MMM de LTA1/PTMSP dentro de un error menor al 10%.

T [K]	5 % (m/m) LTA1/PTMSP			20 % (m/m) LTA1/PTMSP		
	ℓ_1 [μm]	β (CO_2) [-]	β (N_2) [-]	ℓ_1 [μm]	β (CO_2) [-]	β (N_2) [-]
298	5,4	1,20	55	2,5	1,20	5,10
303	5,4	0,94	48	2,5	0,88	5,12
313	5,4	0,93	42	3,6	0,88	1,88
323	5,4	0,32	7,2	2,5	0,19	1,35
333	5,4	0,31	4,5	2,2	0,16	2,00

Tabla 2.8. Parámetros estimados del modelo de Maxwell modificado para ajustar el comportamiento de las MMM de ITQ-29/PTMSP dentro de un error menor al 10%.

T [K]	5 % (m/m) ITQ-29/PTMSP			20 % (m/m) ITQ-29/PTMSP		
	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]
298	1,8	4,10	18	0,8	0,36	0,47
303	1,8	2,70	15	0,8	0,23	0,51
313	1,8	2,05	12,3	0,8	0,17	0,43
323	1,8	0,32	2,4	1,2	0,18	0,22
333	1,8	0,21	1,76	1,2	0,17	0,19

Para las 3MMM basadas en LI-CS, los valores calculados se ajustan con los experimentales con un error menor al 1% (ecuación (2.20)). Los parámetros ℓ_1 y β se muestran en la tabla 2.9 y 2.10. Se observa, que las distancias de la interfase, ℓ_1 , son independientes de la temperatura y tienen valores mucho menores que algunos publicados en la bibliografía para la MMM de ITQ-29/polisulfona (2,14 μm) (Casado-Coterillo et al., 2012). Esto se relaciona con la relativa buena compatibilidad de las fases continua y dispersa (figura 1.5), de acuerdo con la teoría de la solubilidad de Hansen como se comentó al principio de esta sección. Las partículas ZIF-8 son tan miscibles en el LI como en el CS, en mejor medida que el HKUST-1, lo que sugiere una mejor afinidad entre el ZIF-8 y el CS (tabla 2.6).

Tabla 2.9. Parámetros estimados del modelo de Maxwell modificado para ajustar el comportamiento de las 3MMM de ZIF-8/LI-CS.

T [K]	5 % (m/m) ZIF-8/LI-CS			10 % (m/m) ZIF-8/LI-CS			20 % (m/m) ZIF-8/LI-CS		
	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]
298	0,20	1,095	0,77	0,15	0,46	0,23	0,10	0,51	0,58
303	-	-	-	0,15	0,25	0,46	0,10	0,16	0,52
313	0,20	0,80	0,06	0,15	0,19	0,44	0,10	0,24	0,37
323	0,20	0,88	0,27	0,15	0,24	0,66	0,10	0,28	0,38

La distancia de la interfase ℓ_1 para las membranas de HKUST-1/LI-CS es más alta que para las membranas híbridas de LI-CS y esto explica que las mejores membranas con este MOF se obtengan a valores bajos de carga. Los factores de rigidificación de la cadena son bajos para las membranas híbridas de LI-CS, debido a una buena compatibilidad entre los diferentes componentes, y generalmente aumentan con la carga de las partículas, debido a la rigidificación que aportan a la matriz continua.

Tabla 2.10. Parámetros estimados del modelo de Maxwell modificado para ajustar el comportamiento de las 3MMM de HKUST-1/LI-CS.

T [K]	5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS			10 % (m/m) HKUST-1/LI-CS		
	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]	ℓ_1 [μm]	β (CO ₂) [-]	β (N ₂) [-]
298	0,46	0,37	0,34	0,46	0,72	0,34
303	0,46	0,40	0,36	0,46	0,69	0,35
313	0,46	0,23	0,32	0,46	0,59	0,26
323	0,46	0,30	1,40	0,46	0,59	0,27

Conclusiones de la sección 2.1

Se han preparado MMM no soportadas a partir de dos polímeros respectivos de alta permeabilidad y potencial en la separación de CO₂, el PTMSP y el CS y se han incorporado zeolitas de tamaño de poro pequeño y Si/Al variable y morfología en el primer caso, y un LI, y dos tipos de MOF, ZIF-8 y HKUST-1, en el segundo, con el fin de aumentar su selectividad y resistencia mecánica sin disminuir demasiado la permeabilidad.

Las MMM de zeolita/PTMSP mantienen la misma resistencia térmica que el polímero puro, mientras que las 3MMM de ZIF-8/LI-CS y HKUST-1/LI-CS superan ligeramente la resistencia térmica de las membranas LI-CS, lo que hace esperar el uso potencial de estas membranas en operaciones de separación de gases a mayor temperatura.

La selectividad de las membranas de LTA1/PTMSP aumenta con la carga de LTA1 y la temperatura, sobre todo a 20% (m/m) de carga. Para las MMM CHA/PTMSP se observa esto a un valor inferior de carga, 10% (m/m) y en el caso de las MMM ITQ-29/PTMSP, el comportamiento empeora respecto del PTMSP a partir del 5% (m/m) por menor compatibilidad entre los componentes.

Para las 3MMM, las que han presentado mejor permeabilidad y selectividad respecto del LI-CS son las 3MMM de 10% (m/m) ZIF-8/LI-CS y 5% (m/m) HKUST-1/LI-CS, respectivamente.

Se ha ajustado la permeabilidad de CO₂ y N₂ de las MMM y 3MMM mediante el modelo modificado de Maxwell, en función de la cantidad y tipo de carga, la temperatura y el gas, con errores menores al 10%.

2.2. Estudio del cambio de geometría en la separación CO₂/N₂⁴.

El comportamiento de un módulo de membranas no depende únicamente de la permeabilidad y selectividad, sino también de la configuración del módulo de la membrana, ya que el procesado de los materiales de membrana en geometrías prácticas es tan importante como el desarrollo de nuevos materiales porque las membranas asimétricas presentan una capa fina, que es la responsable de la separación, sobre un soporte poroso, robusto y más económico. En este sentido, la configuración de fibras huecas permite una mayor área efectiva de membrana por volumen de módulo lo que da lugar a una mayor intensificación y escalabilidad del proceso de separación de gases.

En esta sección se presenta el estudio el cambio de geometría de las MMM térmicamente resistentes que presentaron mejor comportamiento en la separación CO₂/N₂ en configuración no soportada, como se discutió en la sección anterior, como capas selectivas delgadas sobre soportes poliméricos compatibles planos y de fibras huecas, teniendo en cuenta la reducción del espesor de la capa selectiva, y la influencia de la temperatura para mantener la alta permselectividad y estabilidad térmica en configuraciones de membrana avanzadas.

2.2.1. Metodología experimental

Preparación de las membranas compuestas

Las composiciones del material de la capa selectiva se eligieron de acuerdo a los materiales de membrana que presentaron las mejores permselectividades en forma de membranas no soportadas: LI-CS/PES, 5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS/PES y 20 % (m/m) LTA1/PTMSP/PES, donde % (m/m) se refiere al contenido relativo de fase dispersa respecto del polímero. También se prepararon membranas de PTMSP/PES para comparación. Los soportes planos que se seleccionaron eran de Polietersulfona (PES) y Nylon y fueron suministrados por PALL Corp. (EE.UU.) con porosidades de 0,1 µm y 0,4 µm, respectivamente y se colocaron sobre las placas Petri. Los soportes de Nylon se descartaron debido a que su tamaño de poro resultó ser demasiado grande y a la incompatibilidad con los disolventes usados, sobre todo en el caso del PTMSP, ya que se degradaba en tolueno. El recubrimiento del soporte plano poroso se realiza de manera similar a las MMM, no soportadas (sección 2.1.1), colocando el soporte seleccionado sobre la placa de vidrio. Las membranas se dejan secar en condiciones ambientales, también de forma similar a las membranas no soportadas.

⁴ Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. 2017. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed- Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. *Chemical Engineering & Technology*. 40, 5, 997 – 1007.

Al preparar las membranas asimétricas planas de LI-CS sobre soporte de PES se observaron grietas debidas a la aparición de escamas (defectos) por cristalización en los poros. Además, resultaba complicado obtener un espesor uniforme (Veríssimo et al., 2005). De forma que, en esta tesis se ha empleado un método derivado del conocido como polimerización interfacial (PI) (Sridhar et al., 2007), en el que la fase orgánica, n-hexano con 0,1 % (m/m) de cloruro de trimesoilo (TMC), se deposita sobre el soporte y posteriormente se seca durante 10 minutos a 323 K. Finalmente, la fase hidrófila, que consiste en la disolución híbrida de LI-CS, se deposita sobre la orgánica. Las membranas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 48 horas y finalmente se sometieron a una etapa de secado a 323 K durante 90 minutos.

De forma similar a las membranas compuestas planas, las membranas compuestas de fibra hueca (CFH) se han preparado recubriendo el exterior del soporte con la disolución selectiva. Los polímeros que se han seleccionado para los soportes de fibra hueca han sido: polisulfona (PSf) para las membranas basadas en quitosano y la copoliimida 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílica dianhidrida (P84) para las membranas basadas en PTMSP. Los soportes de PSf presentan un diámetro exterior y un diámetro interior de $397 \pm 58 \mu\text{m}$ y $248 \pm 65 \mu\text{m}$, respectivamente, mientras que los soportes de P84 un diámetro exterior y un diámetro interior de $363 \pm 8 \mu\text{m}$ y $207 \pm 18 \mu\text{m}$, respectivamente. Estas elecciones se han debido a la compatibilidad y morfología como se comentará en la sección 2.2.2. Ambos soportes se prepararon en Tecnalia por técnicas de hilado convencionales (Etxeberría et al., 2012). Los extremos de la fibra se cubrieron con Parafilm para evitar que la disolución selectiva entrase en el interior de esta. Los polímeros para los soportes de fibra hueca se sumergieron en la disolución selectiva durante 60 segundos. Las membranas CFH se extraen de la disolución y se dejan secar durante al menos 24 horas, en las mismas condiciones que las membranas planas, antes de ser sometidas a un segundo recubrimiento. El número de recubrimientos necesarios se estudió para las primeras membranas CFH basadas en LI-CS, observando que eran necesarios dos recubrimientos para obtener un espesor liso y uniforme de la capa selectiva a lo largo de toda la longitud del soporte. Finalmente, las membranas CFH se dejaron secar otras 48 horas. En la figura 2.19 (a) se muestra un esquema del secado de una membrana CFH y en la figura 2.19 (b) el módulo construido para medir su comportamiento en transporte y separación de gases. Para que el secado de las membranas CFH fuera lo más similar posible al seguido con las membranas planas, las membranas se colocaron verticalmente en el interior de una probeta, cubierto en el extremo superior. De esta forma, la disolución selectiva recubre toda la longitud de la fibra y la evaporación del disolvente se realiza lentamente. La longitud efectiva de las membranas en el módulo es de 15 cm.

Las membranas CFH se sellaron, mediante una resina epoxi adhesiva (DP105, 3M Scotch-Weld™, EE.UU.), en un módulo de permeación de acero inoxidable con un diámetro de 1,27 cm construido para ello y mostrado en la figura 2.19 (b).

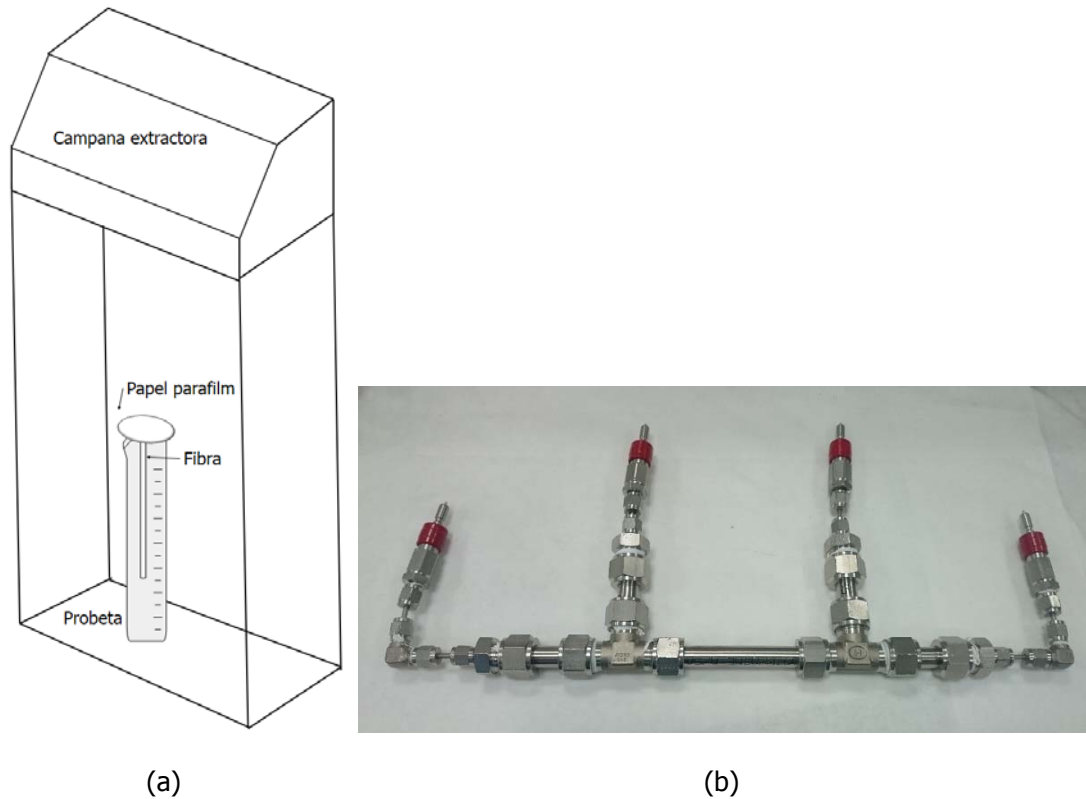


Figura 2.19. (a) Esquema de secado de una membrana compuesta de fibras huecas y (b) módulo de fibras huecas.

Caracterización de las membranas

Permeación de gases

La permeación de gases puros a través de las membranas compuestas se ha realizado mediante el sistema experimental de permeación de gases simples descrito en la sección 2.1.1, adaptándolo para el módulo de la figura 2.19 (b) en el caso de las membranas CFH.

Como se ha comentado anteriormente, la unidad comúnmente aceptada para definir la permeabilidad es el Barrer. Sin embargo, en membranas compuestas el espesor de la membrana es difícil medir directamente, por lo que se emplea el flujo de permeación ($J=P/\delta$). En este caso, la unidad de permeación que normalmente se utiliza es el GPU:

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ gas}}{\text{cm}^2 \text{ membrana} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (2.21)$$

La selectividad entre dos componentes viene determinada por el cociente entre sus flujos de permeación (ecuación (2.22)).

$$\alpha = \frac{\left(\frac{P}{\delta}\right)_{\text{CO}_2}}{\left(\frac{P}{\delta}\right)_{\text{N}_2}} \quad (2.22)$$

Espesor de las membranas

El espesor de la capa selectiva de una membrana compuesta libre de defectos, es decir, una membrana que presenta la selectividad intrínseca de la ecuación (2.8), se calcula a partir de la relación entre la permeabilidad de la membrana no soportada y el flujo de permeación de la membrana asimétrica, como se define en la ecuación (2.23) (Ji et al., 2009; Zuhairun et al., 2015). La diferencia entre δ_{calc} y δ_{exp} se utiliza como indicador de la presencia de defectos o no-idealidades en la membrana compuesta.

$$\delta_{calc} = \frac{P \text{ (membrana densa)}}{J \text{ (membrana asimétrica)}} \quad (2.23)$$

Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la sección transversal de las membranas se observó a través de microscopía electrónica de barrido de electrones de campo en el equipo FE-SEM MERLIN™ (Zeiss, Alemania) de la Universidad de Zaragoza a 15 kV. Esto permitió medir el espesor de la capa selectiva de las membranas compuestas, δ_{exp} , y compararlo con el resultante de la ecuación (2.23) y así estimar la calidad del recubrimiento. Para los soportes y membranas de geometría tubular se tomaron dos cortes de cada membrana CFH, de la parte superior e inferior de la longitud de la fibra, respectivamente, mediante inmersión en etanol y N₂ (l).

Viscosidad

En esta tesis, se ha medido la viscosidad de diferentes disoluciones de LI-CS y PTMSP con distintas concentraciones de polímero y a diferentes temperaturas. Las viscosidades de las disoluciones híbridas se midieron mediante un viscosímetro rotacional (Smart Series Fungilab, España) con una velocidad de cizalladura de 20 – 100 rpm y en el rango de temperatura de 293 – 323 K.

2.2.2. ResultadosAnálisis del número de recubrimientos necesarios y de la viscosidad de la disolución

La viscosidad de la disolución de recubrimiento es esencial para obtener una capa selectiva libre de defectos sobre el soporte y evitar penetración en los poros del mismo. En especial en la geometría de fibras huecas, es importante que el recubrimiento esté distribuido homogéneamente alrededor de todo el perímetro y de la longitud de la fibra. Además, la concentración de la disolución influye en el espesor de la capa selectiva, tanto en configuración plana como de fibra hueca (Esposito et al., 2015; Woo et al., 2015). Para ello, la concentración de la disolución de recubrimiento tiene una importancia esencial (Chen et al., 2014). Se ha

observado que las viscosidades de diferentes disoluciones de LI-CS y PTMSP son independientes de la velocidad de cizalladura, lo que indica que las disoluciones presentan comportamiento característico de fluidos newtonianos.

Las viscosidades que se recogen en la figura 2.20 se tomaron a 100 rpm. El aumento de la concentración, tanto de CS, LI-CS, como del PTMSP en la disolución a depositar da lugar a un incremento de la viscosidad siguiendo una ley potencial experimental clásica (Lasseguette et al., 2013), mostrada en las ecuaciones (2.24) y (2.25) para el CS y el PTMSP, respectivamente, y como era de esperar disminuye al aumentar la temperatura.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la viscosidad de las disoluciones y buscando un compromiso entre la viscosidad de la disolución y la cantidad de polímero usada, se seleccionaron unas concentraciones del 1,5 % (m/m) y 2 % (m/m) para el LI-CS y el PTMSP, respectivamente, ya que el PTMSP presenta una viscosidad más baja que el LI-CS.

La menor viscosidad de la disolución de PTMSP fue una de las razones por las que se seleccionó P84 como material de soporte para las membranas CFH basadas en PTMSP como capa selectiva, y evitar que los poros presentes en los soportes de PSf se impregnaran de la disolución de recubrimiento limitando el flujo. Además, otra de las razones por las que se seleccionó el soporte de P84 fue porque no presentaba el aparente colapso o contracción por plastificación que se observaba en los soportes de PSf cuando se recubrían con disoluciones de PTMSP en tolueno.

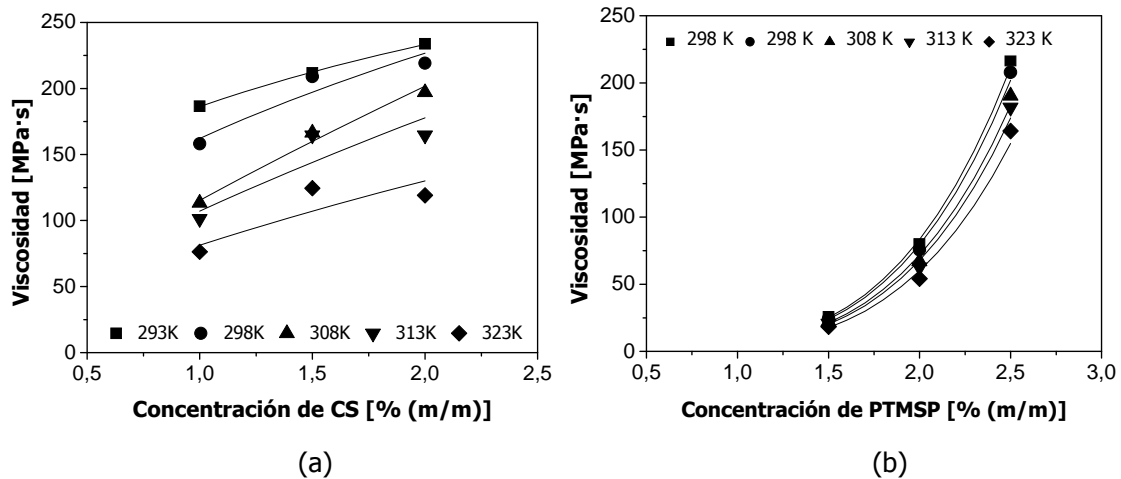


Figura 2.20. Viscosidad de las disoluciones frente a la concentración del polímero (a) LI-CS, (b) PTMSP.

$$\eta = 0,0221 \cdot \exp\left(\frac{2,21 \cdot 10^4}{8,314 \cdot T}\right) \cdot [LI - CS]^{2,68 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-5,03 \cdot 10^4}{8,314 \cdot T}\right)} \quad (2.24)$$

$$\eta = 0,11 \cdot \exp\left(\frac{9,11 \cdot 10^3}{8,314 \cdot T}\right) \cdot [PTMSP]^{4,96 \cdot \exp\left(\frac{-4,2 \cdot 10^2}{8,314 \cdot T}\right)} \quad (2.25)$$

Para obtener una membrana compuesta libre de defectos, es muy importante conocer el mínimo número de recubrimientos necesarios (Madaeni et al., 2007). En la figura 2.21 (a) y (b) se observa que se necesitan al menos dos recubrimientos para cubrir todo el perímetro de la superficie exterior a lo largo de toda la longitud de la fibra con la disolución híbrida de LI-CS.

Además, los datos de flujos de permeación presentados en la tabla 2.11 muestran que mediante la aplicación de solamente un recubrimiento no se consiguió la selectividad intrínseca de las membranas no soportadas de LI-CS (Santos et al., 2016). En la tabla 2.11 también se muestra el espesor aparente de la capa selectiva medido por microscopía. Como se necesitaron dos recubrimientos para que el material de LI-CS cubriese de forma homogénea y bien adherida toda la longitud del soporte de FH de PSf, también se utilizaron dos recubrimientos en el resto de membranas CFH preparadas en esta tesis (figura 2.21 (c) y (d)).

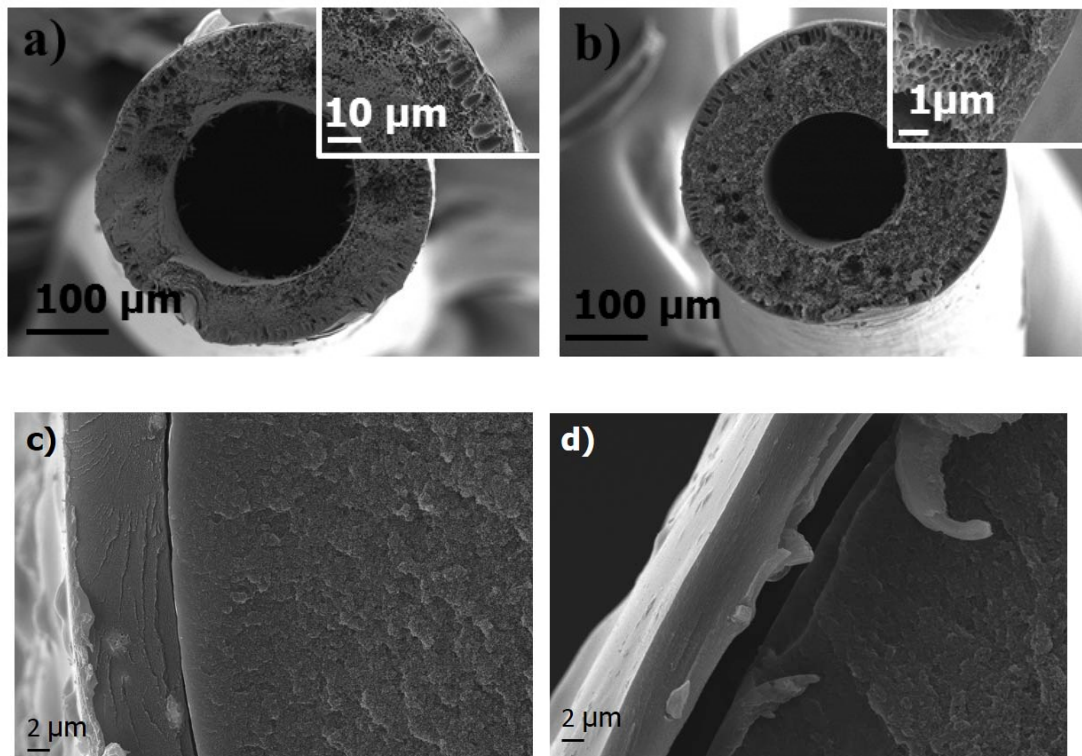


Figura 2.21. Imágenes FE-SEM de las CFH de (a) LI-CS con un recubrimiento y (b) LI-CS con dos recubrimientos, (c) LTA1/PTMSP arriba de la fibra y (d) LTA1/PTMSP debajo de la fibra. El recuadro muestra un detalle de la capa selectiva.

Tabla 2.11. Influencia del número de recubrimientos con la disolución híbrida de LI-CS en las propiedades de las membranas compuestas de FH.

Concentración disolución [% (m/m)]	Viscosidad [MPa s] (303 K)	Nº veces recubrimiento	Espesor aparente [μm]	J(CO ₂) [GPU]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ [-]
1,5	206,4	1	0,16	3120	1,35
		2	0,53	4226	2,48

Caracterización de las membranas mixtas compuestas mediante microscopía electrónica de barrido

En la figura 2.22 se muestran las imágenes FE-SEM de las MMM en todas las geometrías. Las membranas compuestas basadas en LI-CS revelaron una capa densa homogénea sobre el soporte en todas las geometrías (figura 2.22 (a)), como se ha observado ya en la figura anterior. En la figura 2.22 (b) se observa cómo las partículas de HKUST-1 se dispersan homogéneamente en LI-CS a lo largo del perímetro de la superficie exterior de las membranas CFH. En relación a las membranas de LTA1/PTMSP (figura 2.22 (c)), se observa que la doble capa presente en las membranas no soportadas parece transformarse en cavidades dispersadas regularmente que contienen la zeolita LTA1, como también observaron con las partículas de ZIF-8 en 6FDA-DAM (Zhang et al., 2014).

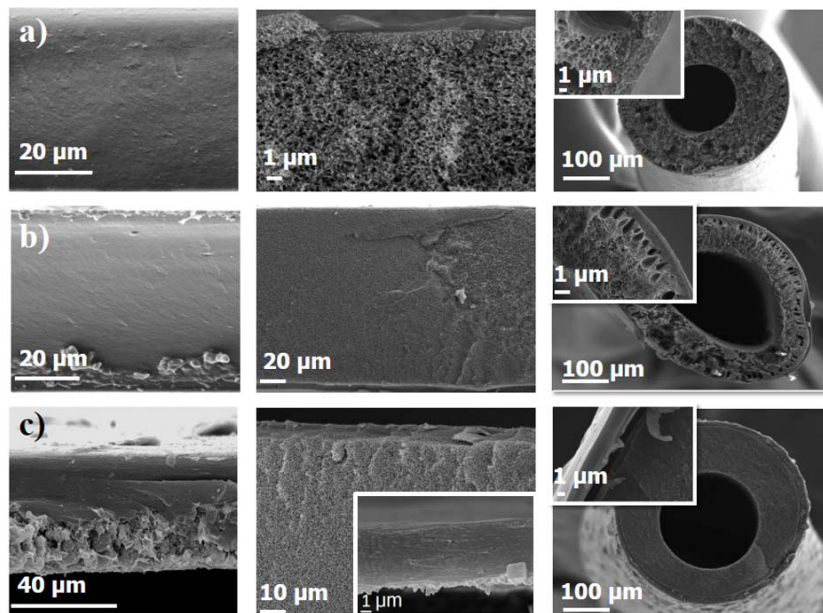


Figura 2.22. Imágenes FE-SEM de las membranas preparadas a partir de capas selectivas de (a) LI-CS, (b) 5 % (m/m) HKUST-1/IL-CS, (c) 20 % (m/m) LTA1/PTMSP. Las columnas de la izquierda, del medio y de la derecha corresponden a las membranas no soportadas, compuestas planas y compuestas de fibra hueca, respectivamente.

Estudio del espesor de la capa responsable de la separación

En la tabla 2.12 se muestra el espesor de la capa selectiva de las diferentes configuraciones de membrana, tanto el obtenido experimentalmente, medido con el micrómetro digital o por microscopía, como el calculado a partir de la ecuación (2.23) (Ji et al., 2009; Zuhairun et al., 2015). La capa selectiva de una membrana compuesta no puede ser más fina que el diámetro de una sola partícula sin crear defectos no deseados y una MMM CFH conceptualmente viable debe poseer un espesor de la capa selectiva $<200 - 500$ nm para permitir una alta permeación y minimizar el coste del material (Zhang et al., 2014), lo que puede explicar la morfología de las membranas CFH de LTA1/PTMSP (figura 2.22 (c)).

A partir de los datos de la tabla 2.12, se observa que el espesor de la capa responsable de la separación de las membranas compuestas de PTMSP y LTA1/PTMSP disminuye de no soportada a compuesta plana un 24 y un 54%, respectivamente y un 93 % de geometría plana a geometría de fibra hueca. El espesor de la capa selectiva se reduce un 87% de membrana no soportada a compuesta plana y un 99 % de geometría plana a fibra hueca para el caso de las membranas basadas en LI-CS. En las membranas basadas en HKUST-1/LI-CS se reduce el espesor de la capa selectiva un 17% y un 98% de geometría no soportada a compuesta plana y compuesta de fibras huecas, respectivamente. Los valores calculados del espesor de la capa selectiva a partir de la ecuación (2.23) aportan valores más homogéneos para las membranas compuestas basadas en LI-CS que las membranas compuestas basadas en PTMSP. En el caso de las membranas basadas en LTA1/PTMSP, no se consiguieron transferir la alta selectividad y estabilidad térmica (Fernández-Barquín et al., 2015) a geometría compuesta plana y compuesta de fibras huecas, debido a la aparición de defectos e irregularidades, como se ha comentado a raíz de la figura 2.22. Por el contrario, se comprueba una mayor compatibilidad entre los materiales de los componentes de las membranas basadas en LI-CS que permiten una MMM compuesta libre de defectos, donde coincide el espesor experimentado con el calculado con la ecuación (2.23), en mayor medida que con las membranas basadas en PTMSP, lo que indica la presencia de huecos o defectos en la capa selectiva de estas últimas y no en las primeras (Jansen et al., 2006).

Tabla 2.12. Espesores de las capas selectivas medidos y calculados para las diferentes membranas.

Material selectivo de la membrana	Espesor experimental δ_{exp} [μm]			Espesor calculado δ_{calc} [μm] (Ecuación (2.23))			
	No soportada	Compuesta plana	Compuesta de fibras huecas	Compuesta plana		Compuesta de fibras huecas	
				(CO ₂)	(N ₂)	(CO ₂)	(N ₂)
LI-CS	128 ± 4,0	16,75 ± 8,5	0,53 ± 0,1	13,66 ± 3,26	8,04 ± 1,03	6,5 ± 0,54	4,88 ± 0,51
5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS	91,8 ± 2,7	76,55 ± 23,3	1,89 ± 0,5	67,18 ± 15,42	51,94 ± 10,91	36,85 ± 4,9	45,79 ± 12,5
PTMSP	100 ± 31,6	76,15 ± 5,4	7,20 ± 1,7	131,9 ± 40,83	87,25 ± 28,17	306,85 ± 52,2	243,85 ± 59,29
20 % (m/m) LTA1/PTMSP	98,6 ± 23,6	45,55 ± 9,6	6,93 ± 1,5	57,59 ± 21,24	27,86 ± 13,13	145 ± 29,83	4,1 ± 2,41

Influencia de la temperatura en la separación de CO₂/N₂

Al igual que en la sección anterior, para las membranas no soportadas, que se incluyen en la tabla 2.13 como referencia, se ha estudiado la influencia de la temperatura en la separación de CO₂/N₂ de estas membranas en el rango de 298 K a 333 K. En la tabla 2.13, se observa que el flujo de permeación de CO₂ aumenta considerablemente en las membranas compuestas planas y de fibras huecas en comparación con la membrana no soportada plana del mismo material. Esta mejora se atribuye a la reducción del espesor de la capa selectiva (tabla 2.12). Como la permeación es el cociente entre la permeabilidad y el espesor, cuanto más fina es la capa selectiva, mayor será la permeación (He et al., 2002; Liu et al., 2013).

Con respecto a las membranas basadas en LI-CS, a 298 K la permeación de CO₂ aumenta de 8,49 GPU para las membranas no soportadas hasta 102 GPU y 4226 GPU, respectivamente, en geometría compuesta plana y de fibras huecas, respectivamente. Este incremento se mantiene en todo el rango de temperatura estudiado, en la misma proporción. Además, en las membranas basadas en HKUST-1/LI-CS, PTMSP y LTA1/PTMSP también se aprecia este aumento de la permeación de CO₂ de hasta dos órdenes de magnitud.

En cuanto a la selectividad, únicamente las membranas compuestas basadas en LI-CS y HKUST-1/LI-CS mantienen la selectividad intrínseca del material no soportado, lo que pone de manifiesto la obtención de una capa selectiva libre de defectos en estos casos.

En la figura 2.23 se observa que el efecto de la temperatura en la permeación de gases a través de membranas mixtas compuestas se describe bien con la relación tipo Arrhenius ($r^2=0,9 \pm 0,1$). La influencia de la temperatura en las membranas compuestas de LTA1/PTMSP es opuesta a la de las membranas compuestas de PTMSP, tal y como ocurría en las membranas no soportadas (sección 2.1). De forma general, las membranas mixtas compuestas cuya capa selectiva está hecha de LTA1/PTMSP siguen un mecanismo de transporte de difusión activado, atribuido al efecto de las zeolitas de tamaño de poro pequeño en la capa selectiva.

En cuanto a las membranas compuestas de LI-CS, se observa que el efecto de la temperatura en ellas es prácticamente despreciable, tal y como ocurría en las membranas no soportadas. Las partículas de HKUST-1 parecen aportar una ligera activación con la temperatura, debido a su estructura porosa. En ambos casos, la influencia de la temperatura en las membranas compuestas no cambia con respecto a la que presentan las membranas no soportadas.

Tabla 2.13. Permeación y selectividad de las membranas en todas las geometrías y a diferentes temperaturas

Material selectivo de la membrana	T [K]	No soportada		Compuesta plana		Compuesta de fibras huecas (CFH)	
		J (CO ₂) [GPU]	α (CO ₂ /N ₂)	J (CO ₂) [GPU]	α (CO ₂ /N ₂)	J (CO ₂) [GPU]	α (CO ₂ /N ₂)
LI-CS	298	8,49 ± 1,65	2,66 ± 0,85	102,31 ± 3,22	2,31 ± 0,65	4226,42 ± 92,98	2,48 ± 0,91
	308	9,78 ± 1,79	2,96 ± 0,95	111,28 ± 4,25	2,26 ± 0,41	4533,96 ± 86,71	2,46 ± 0,91
	313	10,28 ± 2,17	3,25 ± 1,13	118,54 ± 2,55	2,32 ± 0,37	5096,23 ± 251,91	2,42 ± 0,84
	323	10,56 ± 2,79	3,04 ± 1,37	123,48 ± 6,96	2,14 ± 0,28	5679,25 ± 425,36	2,31 ± 0,73
5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS	298	48,29 ± 4,32	9,68 ± 2,16	69,20 ± 2,47	3,37 ± 0,46	2244,44 ± 72,14	5,51 ± 0,35
	308	64,91 ± 7,46	11,85 ± 1,47	100,67 ± 10,46	4,39 ± 1,46	2492,59 ± 285,02	5,93 ± 1,98
	313	67,28 ± 9,46	7,20 ± 0,99	106,34 ± 7,56	4,44 ± 0,80	3506,35 ± 223,94	5,49 ± 1,70
	323	85,59 ± 6,49	6,90 ± 1,68	109,86 ± 6,55	3,90 ± 0,85	3186,24 ± 115,97	4,71 ± 1,73
PTMSP	298	180,01 ± 25,51	0,97 ± 0,15	128,56 ± 16,86	0,97 ± 0,16	1129,61 ± 266,34	1,15 ± 0,09
	308	179,30 ± 11,14	0,75 ± 0,14	109,05 ± 4,29	0,90 ± 0,12	1115,48 ± 362,66	1,38 ± 0,12
	313	160,62 ± 10,39	0,81 ± 0,14	107,26 ± 15,84	0,93 ± 0,12	574,59 ± 44,38	1,17 ± 0,24
	323	128,07 ± 13,04	0,96 ± 0,05	102,99 ± 20,78	1,18 ± 0,14	560,36 ± 19,36	1,45 ± 0,14
20 % (m/m) LTA1/PTMSP	298	105,74 ± 31,71	25,57 ± 11,67	159,50 ± 21,05	3,70 ± 1,04	1251,40 ± 159,57	7,06 ± 0,76
	308	119,71 ± 23,13	27,74 ± 9,82	176,51 ± 4,18	3,41 ± 0,84	1455,17 ± 48,76	6,90 ± 0,81
	313	149,07 ± 31,80	47,45 ± 13,90	202,77 ± 14,76	3,64 ± 1,02	1529,29 ± 47,71	7,12 ± 1,18
	323	212,58 ± 12,69	43,59 ± 3,53	334,16 ± 19,65	5,03 ± 0,89	1589,47 ± 33,74	7,15 ± 0,15

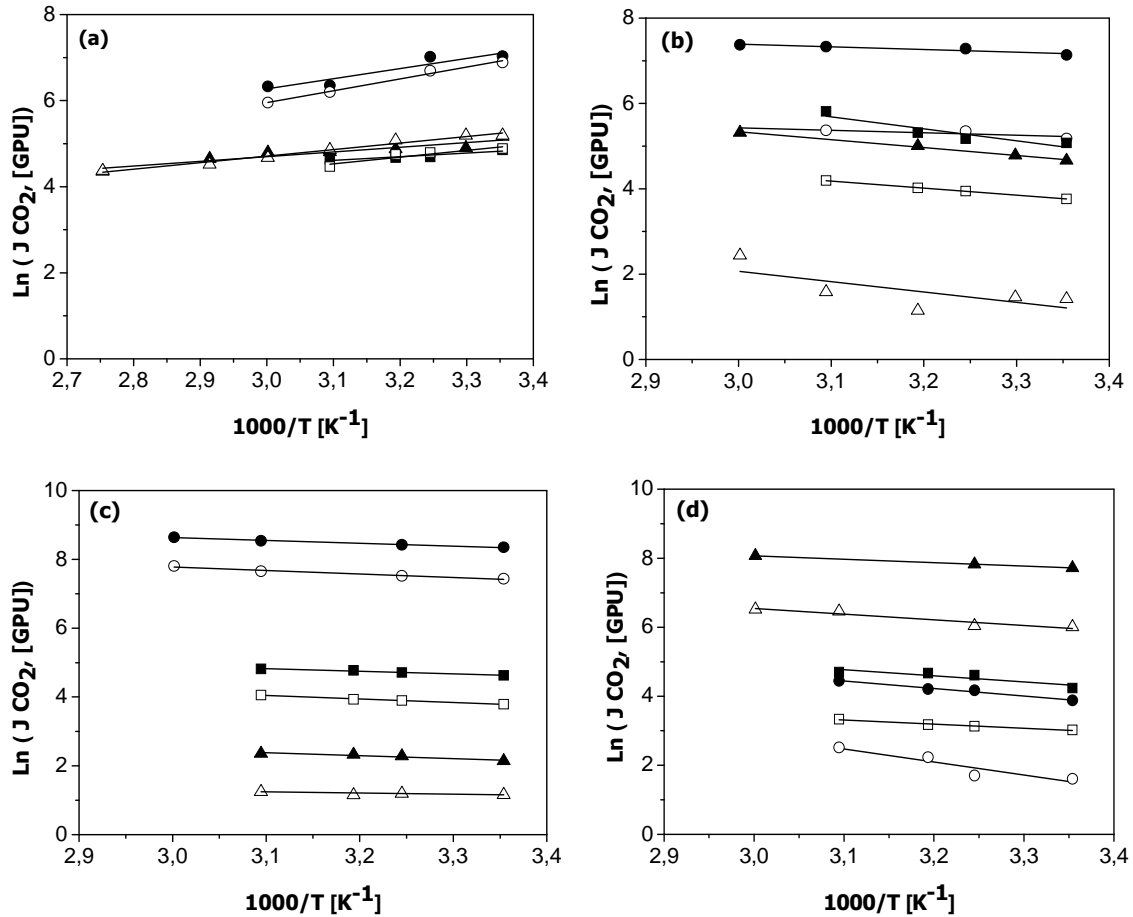


Figura 2.23. Relación de Arrhenius con la temperatura de las membranas no soportadas (triángulos), compuestas planas (cuadrados) y CFH (círculos), capa selectiva de (a) PTMSP puro, (b) 20 % (m/m) LTA1/PTMSP, (c) LI-CS, (d) 5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS. CO₂ símbolos rellenos, N₂ símbolos huecos.

En la tabla 2.14 se presentan las energías de activación de las diferentes membranas en todas las configuraciones.

Si el aumento de las energías de activación de las MMM basadas en PTMSP, en comparación con las de PTMSP puro, significaba una interacción entre las zeolitas y la matriz polimérica de PTMSP (Fernández-Barquín et al., 2015; Fernández-Barquín et al., 2016; Qiu et al., 2006), las MMM de LTA1/PTMSP presentan energías de activación de permeación positivas en todas las geometrías. La energía de activación de las membranas compuestas de PTMSP es negativa como en el polímero puro.

Las energías de activación de las membranas de LI-CS y HKUST-1/LI-CS son similares en todas las geometrías. Las energías de activación de las membranas basadas en LI-CS son relativamente bajas debido a que la introducción del LI mejora la afinidad al CO₂ de la membrana y reduce la influencia de la temperatura en la difusividad, y por tanto también en la permeabilidad (Santos et al., 2016). En las membranas compuestas de HKUST-1/LI-CS, la influencia de la temperatura aumenta respecto a la de las membranas de LI-CS, por lo que las energías de activación de estas membranas son mayores que las de las membranas de LI-CS en todas las

configuraciones. Este comportamiento se atribuye a la buena adhesión y compatibilidad entre el LI, las nanopartículas de HKUST-1, la matriz polimérica de CS y el soporte poroso de PSf, que hace posible la transferencia del tamizado molecular del HKUST-1 a la capa selectiva de la membrana.

Tabla 2.14. Energías de activación del CO₂ y N₂ de las diferentes membranas y geometrías.

Material selectivo	Soporte	Configuración	E _p (CO ₂) [kJ/mol]	E _p (N ₂) [kJ/mol]
-	PES	Plana	8,31 ± 2,85	5,41 ± 1,06
	PSf	FH	9,24 ± 0,68	9,43 ± 0,15
	P84	FH	-6,85 ± 1,56	-8,04 ± 2,41
PTMSP	-	No soportada	-9,07 ± 1,35	-12,64 ± 3,33
	PES	Compuesta plana	-7,00 ± 3,57	-13,13 ± 3,22
	P84	Compuesta FH	-19,62 ± 5,27	-22,81 ± 1,26
20 % (m/m) LTA1/PTMSP	-	No soportada	15,34 ± 4,41	20,21 ± 7,96
	PES	Compuesta plana	23,39 ± 3,78	13,78 ± 4,57
	P84	Compuesta FH	5,28 ± 1,15	1,54 ± 0,62
LI-CS	-	No soportada	7,09 ± 2,68	2,78 ± 0,13
	PES	Compuesta plana	6,20 ± 1,15	8,48 ± 2,12
	PSf	Compuesta FH	6,87 ± 2,94	8,44 ± 2,16
5 % (m/m) HKUST-1/LI-CS	-	No soportada	17,88 ± 3,12	31,22 ± 4,86
	PES	Compuesta plana	14,77 ± 4,51	9,92 ± 2,87
	PSf	Compuesta FH	8,29 ± 0,64	13,67 ± 4,42

Conclusiones de la sección 2.2

Se han preparado MMM compuestas planas y de fibras huecas recubriendo con los mejores materiales permeables y selectivos seleccionados en la sección 2.1, soportes porosos compatibles. Con ellos se han estudiado el número de recubrimientos necesarios, y la concentración y viscosidad de la disolución híbrida para conseguir una metodología de preparación reproducible.

El espesor de la capa responsable de la separación de las membranas compuestas de PTMSP y LTA1/PTMSP ha disminuido de no soportadas a compuesta plana un 24 y un 54%, respectivamente y un 93 % de geometría plana a geometría de fibras huecas. El espesor de la capa selectiva se ha reducido un 87% de membrana no soportada a compuesta plana y un 99 % de geometría plana a fibra hueca para el caso de las membranas basadas en LI-CS, mientras que el espesor de la capa selectiva de las membranas basadas en HKUST-1/LI-CS se ha reducido un

17% y un 98% de geometría no soportada a compuesta plana y compuesta de fibras huecas, respectivamente. En todos los casos, la reducción del espesor ha dado lugar a un importante aumento de la permeación de CO₂. Además, la selectividad de las MMM compuestas de LI-CS y HKUST-1/LI-CS se ha mantenido similar a la que presentaban en geometría no soportada, incluso al aumentar la temperatura. El efecto de la temperatura es similar en todas las configuraciones.

2.3. Evaluación experimental y modelado de la separación de CO₂/N₂⁵

La integración de las membranas de matriz mixta preparadas en esta tesis en procesos de separación de CO₂, se ha evaluado experimentalmente en un sistema de dos etapas de membrana en serie para la separación de mezclas de CO₂/N₂, con el fin de dar relevancia a la integración de nuevas membranas en procesos de separación de CO₂, debido a la importancia del desarrollo de nuevos materiales de membrana y su integración en el diseño de proceso.

Gerber (2015) patentó el concepto de un sistema de dos etapas de membrana combinando una membrana de alta permeabilidad en la primera etapa y una membrana diferente, de alta selectividad, en la segunda etapa, con el fin de mejorar la captura de CO₂ a partir de gas natural y alcanzar una pureza del 90% a la salida, ante la falta de evaluación experimental entre la bibliografía de este tipo de sistemas.

En esta tesis se ha usado una modificación del concepto de combinar una membrana de alta permeabilidad y moderada selectividad en la etapa 1 y una membrana de alta selectividad en la etapa 2, resistente a la temperatura, para evaluar de forma experimental el comportamiento de la separación CO₂/N₂ de los nuevos materiales descritos en la sección 2.1.

2.3.1. Metodología experimental

Membranas

Las membranas que se seleccionaron para la etapa 1 fueron la membrana comercial Pervap 4060 (Sulzer, Alemania), con una permeabilidad de más de 1000 Barrer y una selectividad en torno a 10 (Scholes et al., 2012) y la membrana híbrida LI-CS con una permeabilidad en torno a los 1000 Barrer y una selectividad moderada de $4,25 \pm 0,5$. Para la etapa 2, se seleccionó la MMM no soportada LTA1/PTMSP con una permeabilidad mayor de 5000 Barrer y una selectividad entre 20 y 50 en el rango de temperatura 298 – 343 K. El espesor de las membranas es 128 ± 4

⁵ Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2017. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. Separation and Purification Technology. 188, 197 – 205.

μm , $101,6 \pm 7,3 \mu\text{m}$ y $180 \pm 5 \mu\text{m}$ para LI-CS, LTA1/PTMSP y Pervap 4060 (Sulzer GmbH, Alemania), respectivamente.

Sistema experimental de separación de gases

Para realizar la evaluación experimental de la separación de gases con las membranas desarrolladas en esta tesis ha sido necesario construir un sistema experimental en el laboratorio representado en la figura 2.24. En este sistema se pueden conectar módulos de diferente geometría, pero esta sección describirá el estudio de la integración de nuevas MMM, usando las membranas planas no soportadas y los módulos descritos en la sección 2.1.1. El permeado de la etapa 1, que trabaja a temperatura ambiente, se alimentó al módulo de membrana de la etapa 2, la cual se encontraba dentro de una estufa de convección a 343 K (Memmert UNE 200, Alemania).

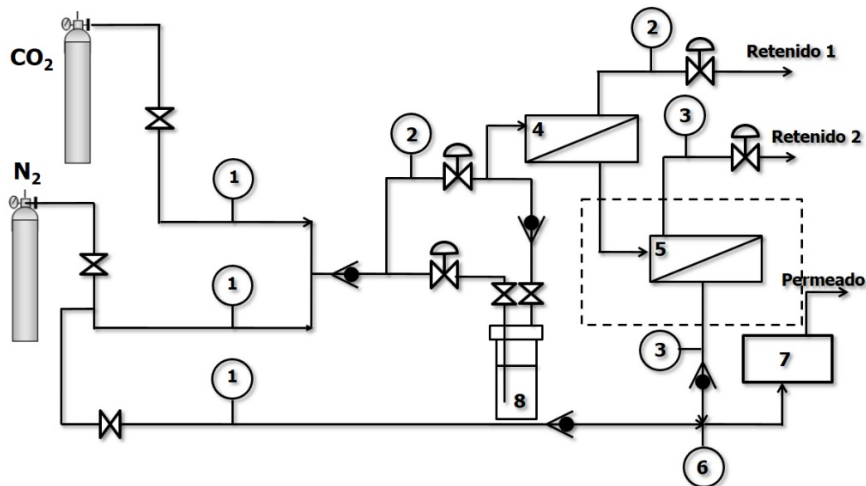


Figura 2.24. Sistema experimental. (1) Caudalímetros máscicos, (2) reguladores de presión, (3) manómetros, (4) módulo para la membrana de la etapa 1, (5) módulo para la membrana de la etapa 2, (6) medidor de flujo de burbujas, (7) analizador de CO₂ y (8) borboteador de agua.

La mezcla de alimentación se regula usando dos controladores de flujo máscicos (1) (Alicat Scientific, EE.UU.), y se varía entre 5 y 66 % mol CO₂. Los gases usados son dióxido de carbono (99,97%) y nitrógeno (>99,9999%) (Air Liquide, España). La presión se regula en la alimentación y el retenido de los módulos de membrana (2), con el fin de generar la diferencia de presión transmembranal necesaria para la separación. En el permeado de ambas etapas hay instalados manómetros para medir la diferencia de presión (3). En la tabla 2.15 se muestran los detalles de las condiciones de operación de todo el sistema.

El caudal de permeado se mide al final del sistema mediante un medidor de flujo burbuja (6). La concentración de CO₂ se ha determinado mediante un analizador infrarrojo de gases G100 (7) (Fonotest, EEUU). La corriente de permeado se mezcla con una corriente de dilución de N₂ antes de entrar al analizador de gases, ya que la máxima concentración de CO₂ que es capaz de medir este analizador es el 20%. La concentración de N₂ se calcula mediante un balance de materia.

Tabla 2.15. Condiciones experimentales. F_f es el caudal de alimentación, T , la temperatura de operación, p_f y p_r , las presiones de alimentación y retenido y ϕ_j la relación de presiones de alimentación y permeado de la etapa j ($j=1,2$).

	Etapa 1			Etapa 2		
F_f [mol/s]	T [K]	p_f [bar]	ϕ_1 [-]	T [K]	p_r [bar]	ϕ_2 [-]
$3,47 \cdot 10^{-5}$	298	3,9	1,8	343	2,1	1,7

Modelo matemático

El modelo matemático usado en este trabajo se compone de una serie de ecuaciones que se han implementado dos veces, una para cada etapa. Como el permeado de la primera membrana es la alimentación de la segunda, los dos modelos están conectados mediante un puerto de corrientes del software *Aspen Custom Modeler* (figura 2.25). Para cada etapa de membrana se ha llevado a cabo un balance de materia global y otro al componente (figura 2.25).

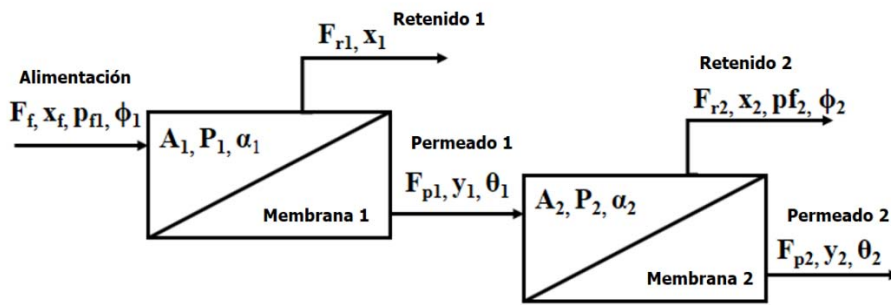


Figura 2.25. Esquema de las dos etapas de membrana usadas en esta tesis. Para cada etapa ($j=1,2$), F_f es el caudal de alimentación, x_f la fracción molar de CO_2 en la alimentación, P la permeabilidad, α la selectividad, x la fracción molar de CO_2 en el retenido, y la fracción molar de CO_2 en el permeado, ϕ la relación de presión de alimentación y permeado y θ la relación de caudal de alimentación y permeado.

Como la separación depende del material de la membrana, de los gases y de las condiciones del proceso, la ecuación que gobierna el flujo para el mecanismo de permeación se rige por la ley de Fick, donde la fuerza impulsora es la diferencia de las presiones parciales a través de la membrana (ecuación (2.26)),

$$\frac{q_{p,i}}{A} = \frac{q_p \cdot y_{p,i}}{A} = J_i = \frac{P_i}{\delta} (p_f \cdot x_f - p_p \cdot y) \tag{2.26}$$

donde J ($m^3(STP) m^{-2} h^{-1}$) es el flujo del componente i , q_p es el caudal volumétrico del gas i ($m^3(STP) h^{-1}$), P_i es la permeabilidad intrínseca del material de membrana para el gas i ($m^3 (STP) m m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$), A_j es el área efectiva de membrana (m^2) para la etapa j , δ es el espesor de la membrana (m), p_f y p_p la presión en la alimentación y el permeado, respectivamente, y x_f e y las fracciones molares de CO_2 en la alimentación y permeado, respectivamente.

Con el fin de tener en cuenta la particularidad del sistema experimental evaluado en esta tesis, el componente i solo puede pasar a través de la membrana si la presión parcial de i en el lado de alimentación de la membrana ($p_f \cdot x_{fi}$) es mayor que la presión parcial de i en el lado del permeado ($p_p \cdot y_i$) (Baker, 2004; Merkel et al., 2010).

$$\frac{y_j}{x_{f,j}} \leq \frac{p_{f,j}}{p_{p,j}} \rightarrow \frac{y_j}{x_{f,j}} \leq \phi_j \quad (2.27)$$

Esto está relacionado con las diferentes estrategias de la tecnología de membranas. Por un lado, si la selectividad ideal (α) de la membrana es mucho mayor que la relación de presiones (ϕ), el comportamiento estará determinado por la relación de presiones a través de la membrana y será independiente de la selectividad. Por otro lado, si la selectividad de la membrana es mucho menor que la relación de presiones, la separación estará limitada por la selectividad y será independiente de la relación de presiones (Baker, 2004). De esta manera, la ecuación general que relaciona la concentración del componente deseado en la alimentación y en el permeado es la ecuación (2.28):

$$\alpha_j \left(\frac{p_{f,j} \cdot x_{f,j} - p_{p,j} \cdot y_j}{(1 - x_{f,j}) \cdot p_{f,j} - (1 - y_1) \cdot p_p} \right) = \frac{y_j}{1 - y_j} \quad (2.28)$$

donde α es la selectividad intrínseca de la membrana (ecuación (2.8)), p_f la presión de alimentación, x_f la fracción molar de CO₂ en la alimentación, p_p la presión en el permeado e y la fracción molar en el permeado.

El caudal de los diferentes gases a través de la membrana se determina mediante la ecuación (2.29) que describe el transporte de CO₂ en función del área de la membrana (Zhai y Rubin, 2013).

$$\theta_j \cdot y_j = P_j \cdot \left(\frac{A_j}{F_{f,j}} \right) \cdot p_{f,j} \cdot \left(x_j - \left(\frac{y_j}{\phi_j} \right) \cdot \left(\frac{F_{p,j}}{(F_{p,j} + F_{dil,j})} \right) \right) \quad (2.29)$$

La eficacia de eliminación para cada etapa, j , de membrana ($j=1,2$), se calcula mediante la ecuación (2.30) y la eficacia de eliminación global mediante la ecuación (2.31).

$$e_j = \frac{\theta_j \cdot y_j}{x_{f,j}} \quad (2.30)$$

$$e = \frac{\theta_1 \cdot \theta_2 \cdot y_2}{x_f} \quad (2.31)$$

Por tanto, conociendo el caudal, F_f y composición de alimentación, x_f las propiedades intrínsecas de la membrana (permeabilidad, P_{ij} y selectividad, α_{ij}), el área efectiva de membrana, A_j y las condiciones de operación, como la presión, p , la relación de presiones, ϕ_j y la temperatura de cada etapa j , T_j , la solución del sistema de ecuaciones proporciona el

comportamiento global en términos de pureza de CO₂ y de su recuperación en la corriente final de permeado.

Las principales hipótesis que se han considerado en primer lugar en el modelo matemático son las habituales de procesos multietapa con membranas y se muestran a continuación:

- La mezcla de alimentación es binaria (Ahmad et al., 2012; Van Der Sluus et al., 1992).
- El proceso es isotermo (Binns et al., 2016; Chabanon et al., 2013; Lock et al., 2015; Murad Chowdhury et al., 2005; Qi y Henson, 2000).
- La influencia de la temperatura en la permeabilidad y selectividad de las membranas es mayor que la que tiene la presión y concentración de CO₂ (Kotowicz et al., 2010; Qi y Henson, 2000; Thundiyil y Koros, 1997).
- Los componentes de la corriente de gas se comportan como gases ideales y no hay polarización por concentración, debido a la baja presión del sistema (Binns et al., 2016; Scholz et al., 2015).
- La caída de presión en el lado de la alimentación se mide experimentalmente para comprobar si se considera despreciable.

La permeabilidad del gas *i* puro, P_{ij} , y la selectividad ideal, α_{ij} , se obtuvieron en la sección 2.1 en función de la temperatura en el rango 298 – 343 K, así como las energías de activación de la tabla 2.2 que se han implementado al modelo matemático. El código del modelo matemático está recogido en el Anexo A.3 de esta tesis.

2.3.2. Resultados

En la tabla 2.16 se muestran los valores obtenidos experimentalmente del flujo de permeación, concentración y eficacia de eliminación de CO₂ en cada etapa sobre todo el rango de concentración de CO₂ estudiado.

La corriente de alimentación con un contenido en CO₂ del 10% se concentra en el permeado a un 26 % (LI-CS – LTA1/PTMSP), 43% (LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP) y 64 % (Pervap 4060 – LTA1/PTMSP). En la tabla 2.16 también se puede observar que las configuraciones LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP permiten conseguir una mayor pureza de CO₂ a la salida en todo el rango de concentración de alimentación, mientras que las configuraciones LI-CS – LTA1/PTMSP y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP alcanzan una eficacia de eliminación global superior.

Tabla 2.16. Comportamiento en la separación de CO₂/N₂ usando diferentes materiales de membrana combinados en un sistema de dos etapas en serie en función de la concentración de CO₂ en la alimentación.

Etapa 1	Etapa 2	Alimentación		Etapa 1		Etapa 2			Global	
		CO ₂ [mol%], x _f	CO ₂ permeado [mol %], Y ₂	Eficiencia [%], e ₁	CO ₂ permeado [mol %], Y ₂	CO ₂ permeado [mol %], Y ₂	Eficiencia, e ₂ [%]	Eficiencia de eliminación	Flujo de CO ₂ [mol m ⁻² h ⁻¹]	
LI-CS	LTA1/PTMSP	4,57	6	28	10	31	9	0,38		
		8,33	10	26	20	56	15	0,86		
		10,10	13	18	26	49	9	1,17		
		17,50	21	17	40	44	8	1,28		
		38,89	48	17	64	35	6	2,24		
		65,63	75	16	97	45	12	7,42		
LTA1/PTMSP	LTA1/PTMSP	4,57	10	23	17	38	9	0,38		
		8,33	18	30	37	58	18	0,95		
		10,10	22	30	43	33	10	1,41		
		17,50	33	32	52	28	9	1,5		
		38,89	58	42	83	22	9	3,39		
		65,63	79	39	99	29	11	7,22		
Pervap 4060	LTA1/PTMSP	4,57	9	18	17	51	9	0,4		
		8,33	18	19	38	61	11	0,91		
		10,10	21	20	40	64	13	1,25		
		17,50	37	23	52	36	8	1,39		
		38,89	68	30	86	29	9	3,29		
		65,63	88	38	99	31	12	7,36		

Como era de esperar, en el caso con menor contenido de CO₂ en la alimentación (4,6%), la concentración obtenida en el permeado es la menor, ya que a menor concentración de CO₂ en la alimentación, menor es la presión parcial, por lo tanto, menor es la fuerza impulsora a través de la membrana. Esto coincide con el hecho de que las membranas se comportan más eficientemente cuando la concentración en la alimentación del componente objetivo es alta (Ahmad et al., 2015; Lock et al., 2015).

Como era de esperar, el comportamiento de una etapa de membranas en la separación de CO₂/N₂ se ve mejorado por la incorporación de una segunda etapa (Labiada et al., 1996; Chai et al., 2013; Chao et al., 2012).

El tipo de material selectivo de membrana influye en la forma de las curvas de la figura 2.26 (a) que indican la dependencia de la concentración del permeado de la concentración de CO₂ de la alimentación en la etapa 1. Sin embargo, esta diferencia se ve atenuada en la etapa 2, como se observa en la figura 2.26 (b), puesto que la única MMM empleada en la etapa 2 ha sido la LTA1/PTMSP. Se aprecia también en la figura 2.26 que el modelo propuesto coincide aceptablemente con los resultados experimentales, con errores para el sistema LI-CS – LTA1/PTMSP entre el 5 y el 18% para la etapa 1 y el 18 – 23% para la etapa 2. En el caso del sistema en el que en ambas etapas se trabaja con la MMM LTA1/PTMSP, los errores del modelo varían entre el 9 – 23 % y 1 – 16% para las etapas 1 y 2, respectivamente. En cuanto al sistema Pervap 4060 – LTA1/PTMSP, el modelo predice los resultados experimentales con errores comprendidos entre 1 – 8% y 2 – 9% para las etapas 1 y 2, respectivamente.

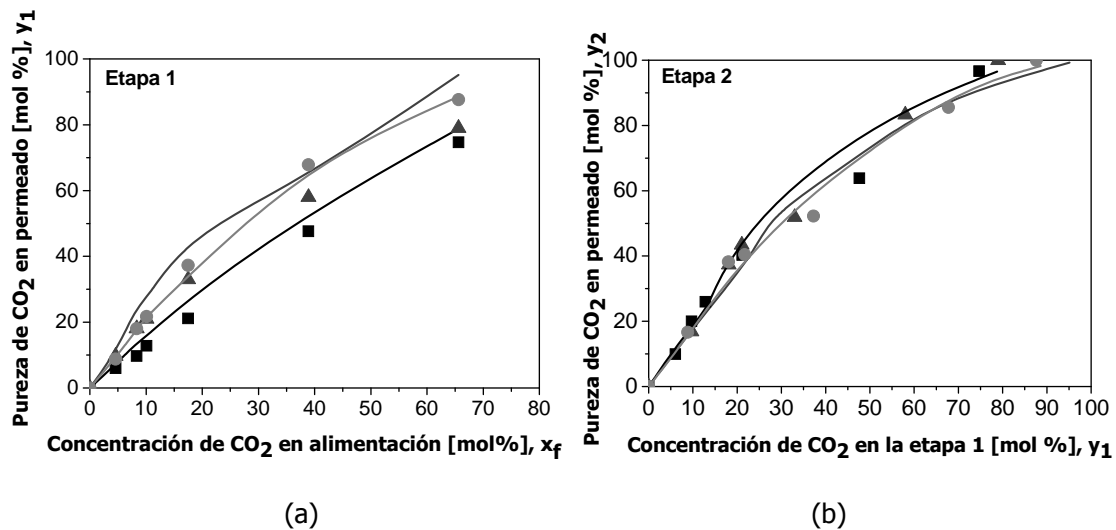


Figura 2.26. Comparación de los valores experimentales y calculados por el modelo de: (a) la concentración de CO₂ en el permeado de la primera etapa frente a la concentración de CO₂ en la alimentación y (b) concentración de CO₂ en el permeado de la segunda etapa frente a la concentración de CO₂ de la primera etapa, para las diferentes configuraciones estudiadas: LI-CS – LTA1/PTMSP (cuadros negros), LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP (triángulos grises oscuros) y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP (círculos grises).

La figura 2.27 (a) muestra el efecto de la concentración de CO₂ en la alimentación en la pureza global del permeado, para los diferentes sistemas de dos etapas estudiados. Como era de esperar, cuando la concentración de CO₂ en la alimentación aumenta, la pureza de CO₂ en el permeado aumenta. Esta tendencia es una combinación de las dependencias mostradas en la figura 2.26. Esto coincide con el hecho de que a bajas concentraciones de CO₂ en la alimentación la diferencia de presión parcial a través de la membrana es menor, lo que implica que haya una fuerza impulsora menor a través de la membrana (Hussain y Hägg, 2010; Lin et al., 2014; Sebastián et al., 2007). De esta manera, el aumento de la concentración de CO₂ en el permeado se atribuye al aumento de la fuerza impulsora (Lock et al., 2015).

La figura 2.27 (b) muestra cómo el flujo de CO₂ permeado aumenta con la concentración de CO₂ en la alimentación y que el modelo ajusta los valores experimentales a concentraciones bajas de CO₂ en la alimentación. A altas concentraciones de CO₂ en la alimentación, el modelo únicamente ajusta los valores experimentales del sistema LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP, mientras que el sistema Pervap 4060 – LTA1/PTMSP es el que muestra peor coincidencia entre los valores calculados y los experimentales. Esto se atribuye a que el espesor de la capa selectiva de polímero PDMS de la membrana Pervap 4060 es únicamente 1,5 μm frente al espesor grueso de las membranas LI-CS y LTA1/PTMSP, lo que hace que el comportamiento de esta membrana se degrade en presencia de la corriente de alimentación, debido a la competencia entre los fenómenos de plastificación y compactación (Ismail y Lorna, 2002; Lee et al., 2010), lo que se conoce como efecto de antiplastificación, que sucede en menor medida en las membranas híbridas LI-CS y LTA1/PTMSP (ver tabla 2.3).

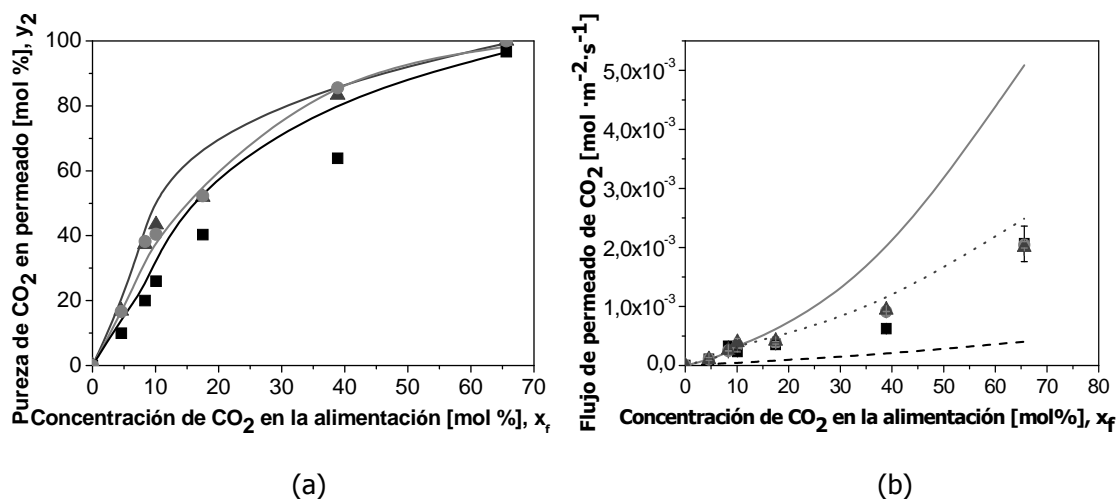


Figura 2.27. Comparación de los valores experimentales y calculados por el modelo de (a) la pureza de CO₂ en el permeado frente a la concentración de CO₂ en la alimentación y (b) flujo de CO₂ en el permeado frente a la concentración de CO₂ en la alimentación, para las diferentes configuraciones estudiadas: LI-CS – LTA1/PTMSP (cuadrados negros), LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP (triángulos grises oscuros) y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP (círculos grises).

La concordancia entre las predicciones del modelo y los datos experimentales, especialmente a bajas concentraciones de CO₂ en la alimentación, permite el uso de este modelo matemático como un primer análisis de la integración de nuevas membranas en la separación de CO₂/N₂ (Ahmad et al., 2012). Las discrepancias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales de flujo de CO₂ en el permeado parecen deberse a influencias opuestas entre solubilidad competitiva y la plastificación en los experimentos de separación de mezclas de gases, en comparación con los experimentos de permeación de gases simples (Visser et al., 2005).

Aplicación al diseño de proceso

El modelo matemático permite estimar el área de cada material de membrana que sería necesaria para obtener una determinada pureza y eficacia de recuperación de CO₂, los principales objetivos de diseño en la separación de CO₂/N₂ para considerar la tecnología de membranas como una alternativa potencial a las técnicas convencionales de captura de CO₂ (Arias et al., 2016).

En la figura 2.28 se muestra el área de membrana necesaria para la etapa 1 y la etapa 2 del sistema de membranas en dos etapas estudiado, en función de la temperatura y la relación de presiones, ϕ_i , para conseguir un 90% de concentración de CO₂ en el permeado y un 90% de eficacia de eliminación de CO₂. Estos son los objetivos de diseño usualmente requeridos para que los procesos de captura de CO₂ con membranas, puedan ser considerados competitivos frente a los procesos convencionales como la absorción química (Favre, 2007). Como era de esperar, las relaciones de presiones más altas reducen el área de membrana necesario, pero aumentan el consumo de energía (Kotowicz et al., 2010). Relaciones de presión más bajas dan como resultado, normalmente, fuerzas impulsoras menores (Hussain y Hägg, 2010). Sin embargo, existe un compromiso entre la energía consumida para conseguir la relación de presiones necesaria y el área de membrana (Zhao et al., 2012). Las consideraciones energéticas limitan la relación de presiones alcanzable mediante bombas de vacío o compresores a un máximo de 5 (Huang et al., 2014) o 10 (Merkel, et al., 2010), lo que hace que una alta permeabilidad en las membranas sea más importante que una alta selectividad de CO₂/N₂, ya que el comportamiento de las membranas en la separación viene determinado tanto por las propiedades de la membrana como por las condiciones de operación.

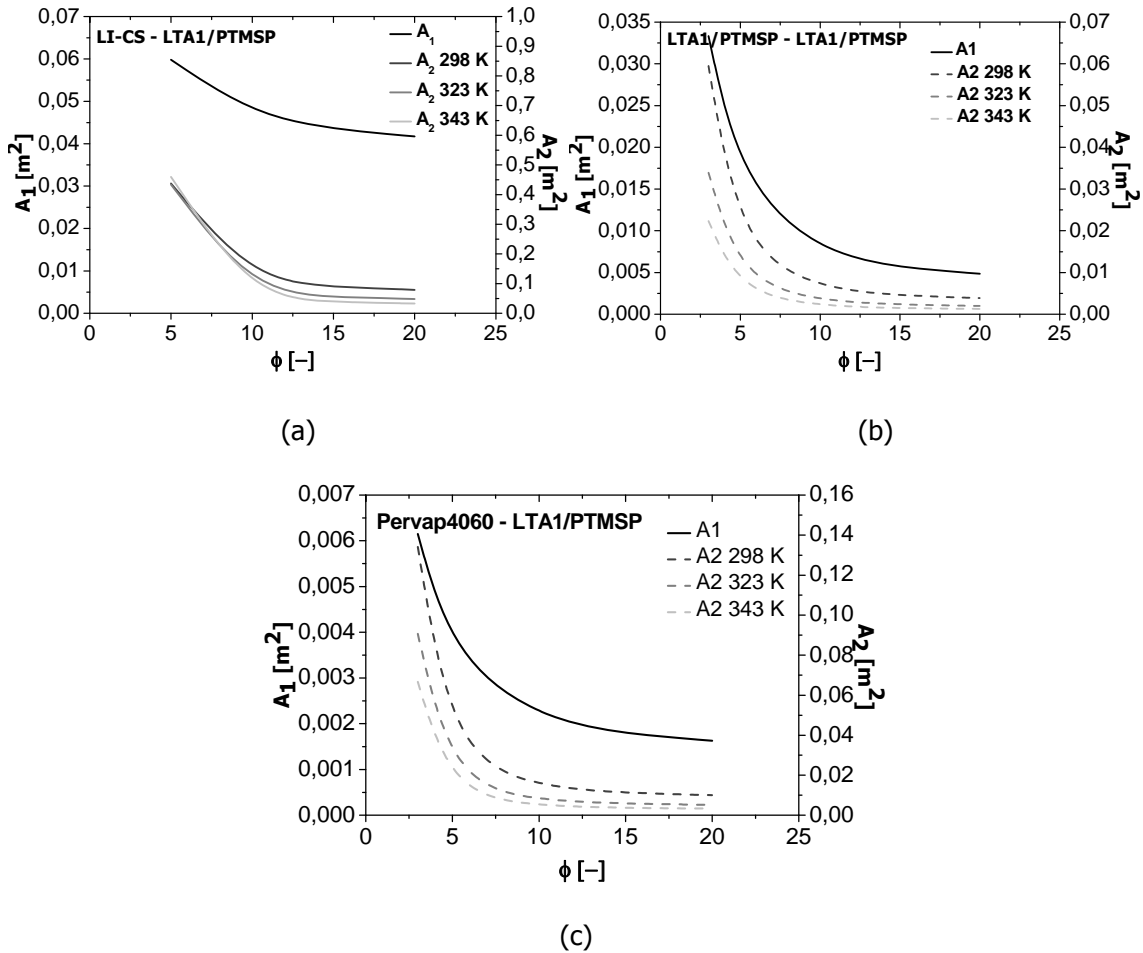


Figura 2.28. Análisis del área de membrana necesario de las membranas de la etapa 1 y etapa 2, como función de la relación de presiones global y la temperatura de la etapa 2. La membrana de la etapa 1 opera a 298 K.

Cuando la MMM LTA1/PTMSP se usa en las dos etapas, el área de membrana necesaria para la etapa 1 es el doble que la necesaria para la etapa 2, en todo el rango de temperatura estudiado, de acuerdo con otros sistemas de la bibliografía (Franz et al., 2013; Zhao et al., 2010). Sin embargo, cuando cada etapa opera con un material de membrana diferente y con temperaturas de 298 K y 343 K, en la etapa 1 y etapa 2, respectivamente, el área de membrana necesaria en la etapa 2, domina el área de membrana total del sistema y el área de membrana total se reduce. Esto es debido a que la MMM LTA1/PTMSP es aquella que presenta la permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/N₂ más altas, que aumentan al incrementar la temperatura de la etapa 2, debido a su elevada resistencia térmica.

La figura 2.28 muestra también que un aumento de la temperatura de la etapa 2 de 298 K a 343 K reduce el área de membrana necesaria en esta etapa hasta un 67% en el sistema LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP, sin la necesidad de usar un compresor intermedio o vacío final (Qi y Henson, 2000). Cabe destacar, que el uso de la membrana híbrida de LI-CS en la etapa 1 reduce el efecto de la temperatura incluso en el comportamiento de la MMM LTA1/PTMSP en la etapa 2, como se observa en la figura 2.28 (a). Estos resultados reflejan

el traslado de la independencia de la temperatura en la permeabilidad de la membrana híbrida LI-CS (Koc et al., 2014) al proceso de separación de CO₂/N₂ en dos etapas.

Por lo tanto, para obtener un 90% de concentración de CO₂ en el permeado, además de un 90% de eficacia de eliminación de CO₂, el área de membrana de la etapa 1 debe ser 39, 22 y 4 veces la usada en el sistema experimental de esta tesis, para las configuraciones LI-CS – LTA1/PTMSP, LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP, respectivamente. El área de membrana necesaria para la membrana LTA1/PTMSP en la etapa 2, a 343 K, debe ser 279, 39 y 15 veces el empleado en el sistema experimental de esta tesis, para las configuraciones LI-CS – LTA1/PTMSP, LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP y Pervap 4060 – LTA1/PTMSP, respectivamente.

Asimismo, al operar a alta temperatura en la etapa 2 con un material de membrana altamente permselectivo, el área necesaria para alcanzar los objetivos de diseño de 90% se reduce. De las configuraciones estudiadas en esta tesis, la que requiere la menor área total para alcanzar las especificaciones de diseño del 90% es aquella en la que la membrana comercial Pervap 4060 opera en la etapa 1 y la MMM LTA1/PTMSP en la etapa 2. Sin embargo, si se establece como objetivo de diseño un 70% de eficacia de eliminación de CO₂, que sería suficiente para recuperar el CO₂ como reactivo (Brinkmann et al., 2015), el área de membrana necesaria para la etapa 1 y etapa 2 sería, solamente, 291 y 18 cm² para el sistema LTA1/PTMSP – LTA1/PTMSP, 54 y 22 cm², para el sistema Pervap 4060 – LTA1/PTMSP y 721 y 41 cm², para el sistema LI-CS – LTA1/PTMSP, respectivamente. De esta forma, se obtendrían purezas de CO₂ en el permeado en el rango de 89 – 95 %, 87 – 84% y 80 – 90%, respectivamente.

Influencia del cambio de geometría en experimentos de separación de mezclas de CO₂/N₂

Se han llevado a cabo experimentos de separación de mezclas de CO₂/N₂, variando la concentración de CO₂ en la alimentación y empleando membranas CFH de materiales cuya capa selectiva está fabricada de: LI-CS, HKUST-1/LI-CS, PTMSP y LTA1/PTMSP. Además, los experimentos también se han realizado con un módulo comercial de fibras huecas de PDMS (PDMSXA-10, PermSelect, EE.UU.) para comparar con los mismos materiales en geometría plana. Se ha usado el sistema descrito en la figura 2.24 y los resultados experimentales se han validado con el modelo descrito previamente. Este modelo ha sido actualizado para que se pueda seleccionar, además del tipo de membrana, la geometría.

En este caso, se ha tenido en cuenta la influencia del soporte en el transporte de gases a través de las membranas compuestas, ya que los materiales de la capa selectiva responsable de la separación son mucho más permeables que los materiales empleados como soporte. De esta manera, se ha introducido en el modelo la teoría de resistencias en serie descrita por la ecuación (2.32) (Henis y Tripodi, 1981; Kattula et al., 2015).

$$\left(\frac{\delta}{P}\right)_{global} = \left(\frac{\delta}{P}\right)_{soporte} + \left(\frac{\delta}{P}\right)_{capa\ selectiva} \quad (2.32)$$

En la figura 2.29 se muestra el efecto del material selectivo en el flujo de permeado de CO₂, así como la influencia de la concentración de la alimentación en configuración de FH. Se observa que a mayor contenido de CO₂ en la alimentación, el flujo de permeado es mayor, lo que se atribuye a la mayor presión parcial de CO₂ y como consecuencia a la mayor fuerza impulsora a través de la membrana (Ahmad et al., 2015; Hussain y Hägg, 2010; Lock et al., 2015).

El peor ajuste se obtiene para la membrana cuya capa selectiva es de PDMS como para la geometría plana. Esto confirma la compensación de los efectos de plastificación y compactación de las membranas CFH respecto del soporte de las membranas LI-CS, HKUST-1/LI-CS, PTMSP y LTA1/PTMSP, mayor que en la membrana PDMSXA-10, así como la transferencia de este comportamiento con el cambio de geometría.

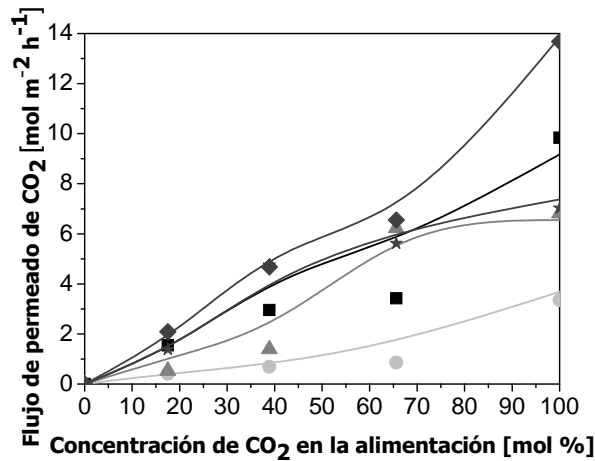


Figura 2.29. Flujo de permeado de CO₂. Cuadrados negros (PDMSXA-10), triángulos grises (PTMSP/P84), estrellas grises oscuras (LTA1/PTMSP/P84), círculos grises claros (LI-CS/PSf) y rombos grises oscuros (HKUST-1/LI-CS/PSf). Los puntos corresponden a los resultados experimentales mientras que las líneas a los resultados modelados.

La figura 2.30 muestra el efecto de la concentración de CO₂ en la alimentación en la pureza de CO₂ en el permeado. Como era de esperar, al aumentar la concentración de CO₂ en la alimentación, la pureza del permeado aumenta (Hussain y Hägg, 2010; Lin et al., 2014; Sebastián et al., 2007).

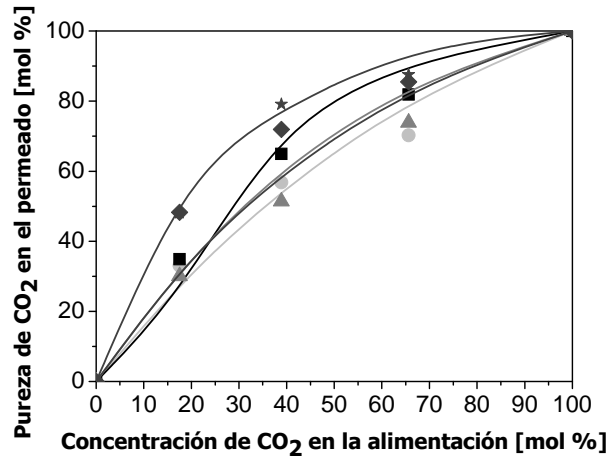


Figura 2.30. Concentración de CO₂ en el permeado. Cuadrados negros (PDMSXA-10), triángulos grises (PTMSP/P84), estrellas grises oscuras (LTA1/PTMSP/P84), círculos grises claros (LI-CS/PSf) y rombos grises oscuros (HKUST-1/LI-CS/PSf). Los puntos corresponden a los resultados experimentales mientras que las líneas a los resultados modelados.

Se aprecia que el modelo propuesto coincide, aceptablemente, con los resultados experimentales con errores promedio del 10% cuando se emplea la membrana LI-CS/PSf, del 7% cuando se emplea la membrana LTA1/PTMSP/P84 y del 15% cuando se emplea la membrana de PDMS, la de PTMSP/P84 y la de HKUST-1/LI-CS/PSf.

Conclusiones de la sección 2.3

Se ha llevado a cabo la evaluación experimental de la separación CO₂/N₂ mediante un sistema de dos etapas de membranas de diferente material en cada etapa, con el fin de evaluar si MMM en un proceso de separación de CO₂ empleando una membrana de alta permeabilidad en la etapa 1 y una membrana de alta selectividad y resistencia térmica en la etapa 2, puede dar lugar a buenas eficiencias de recuperación de CO₂, así como pureza de CO₂ en el permeado. Si esta membrana tiene además alta permeabilidad no existe la necesidad de emplear un compresor entre las dos etapas.

Los resultados experimentales concuerdan con los obtenidos mediante un modelado matemático sencillo y mediante el empleo de dicho modelo se ha estimado el área de membrana necesaria de cada etapa para conseguir una eficacia de recuperación de CO₂ del 70% con una pureza de CO₂ en el permeado del 90%. Los valores obtenidos evidencian el potencial desarrollo y escalabilidad de nuevos materiales de membrana selectivos de CO₂ en procesos de captura de dióxido de carbono. Sobre todo, porque las observaciones se mantienen con el cambio de geometría.

2.4. Estudio de la influencia del vapor de agua en la separación de CO₂/N₂⁶

El efecto de los componentes minoritarios presentes en separaciones industriales puede afectar significativamente al comportamiento de las membranas poliméricas (Ansaloni et al., 2014; Scholes et al., 2015). En particular, la influencia del vapor de agua en la permeabilidad y selectividad de las membranas es más fuerte que la de otros componentes minoritarios, en cuanto a solubilidad competitiva, plastificación y envejecimiento físico (Abanades et al., 2015). Además, esta influencia depende del carácter hidrófobo o hidrófilo del material de la membrana, así como de la afinidad del agua con los diferentes gases (Baschetti et al., 2013; Kanehashi et al., 2015a).

En esta tesis, se ha estudiado el efecto del vapor de agua en la permeabilidad de N₂ y CO₂ a través de la MMM 20 % (m/m) LTA1/PTMSP, variando el rango de humedad relativa (H.R.) entre 0 – 75 %. Estos resultados experimentales se han descrito mediante un modelo simple, pero efectivo, que describe la permeación bajo condiciones de humedad en el marco del mecanismo de disolución-difusión. En concreto, se ha considerado la teoría del volumen libre para tener en cuenta la influencia de la difusividad (Ansaloni et al., 2014) y la solubilidad multicomponente de los gases y el agua en la membrana mediante el modelo de fluido reticular de no equilibrio (NELF) (Olivieri et al., 2016).

Para realizar esta parte del trabajo, la candidata realizó una estancia breve de investigación de enero a abril de 2017 en el grupo de investigación “Difusión en polímeros y separación de membranas” de la Universidad de Bolonia (Italia), bajo la supervisión de la Dra. Maria Grazia De Angelis.

2.4.1. Metodología experimental

Membranas

Las membranas estudiadas en esta sección son las MMM de LTA1/PTMSP no soportadas y las de PTMSP puro para comparar.

Experimentos de permeabilidad de gases húmedos

Los experimentos de permeabilidad de gases húmedos se llevaron a cabo en un permeómetro modificado de presión variable y volumen constante a 308 K en la Universidad de Bolonia. El sistema experimental está equipado con unos transductores de presión que determinan la cantidad de gas que difunde a través de la membrana mediante la variación de la presión de gas en un volumen calibrado, como se muestra en la figura 2.31.

⁶ Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of Zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes. RSC Advances. 8, 3536-3546.

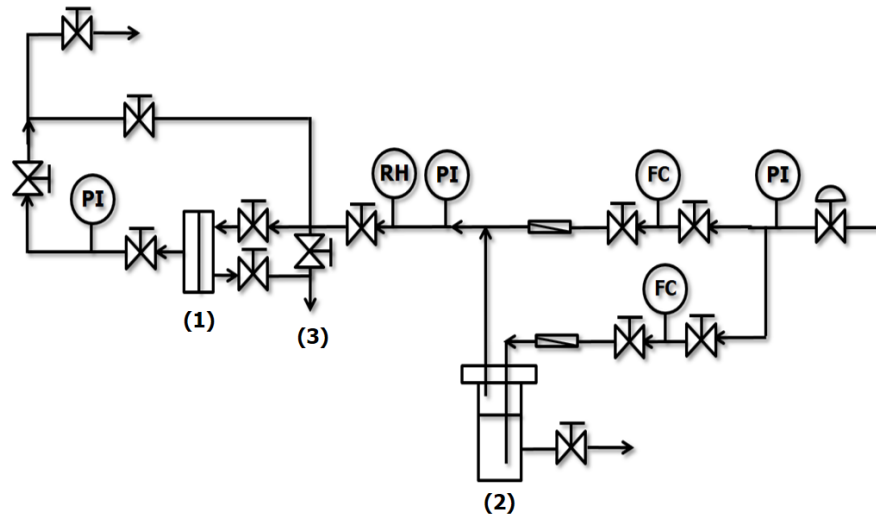


Figura 2.31. Sistema experimental de permeación de gases húmedos (Catalano et al., 2012; Minelli et al., 2010). (1) Módulo de membrana, (2) depósito de vapor de agua, (3) purga.

Después de poner la membrana en el módulo (1), se realiza una prueba con el sistema a vacío para asegurar que no existan fugas. Al principio de cada experimento, se equilibra la membrana con la misma actividad de agua en ambos lados. Cuando se alcanza el equilibrio se cierra el volumen del compartimento de permeado y la corriente de alimentación se alimenta con la misma actividad de agua a la que se equilibró la membrana previamente. Por tanto, la actividad de agua a ambos lados de la membrana permanece constante durante todo el experimento y son los gases las únicas especies que difunden a través de la membrana a cada nivel de humedad relativa (H.R.).

Experimentos de adsorción de gases

La adsorción de los gases puros de N_2 y CO_2 a 308 K en las membranas y las zeolitas se ha medido usando el sistema experimental de la Universidad de Bolonia, mostrado en la figura 2.32. Antes de cada experimento de adsorción, todo el equipo se mantuvo a vacío durante la noche. El módulo de muestra de membrana (D2) se aisló del resto del equipo cerrando la válvula V1. El volumen separado de los alrededores con las válvulas V1, V2 y V3, se presurizó entonces con el gas. Una vez que la presión fue constante, se comenzó el experimento abriendo la válvula V1 y esperando varios minutos a que se alcanzara el equilibrio. En ese momento, la válvula V1 se cerró para anotar la presión de post-equilibrio. Se realizaron varias etapas secuenciales de presurización, es decir, incrementando la presión en cada etapa con el fin de obtener una isoterma de adsorción completa en el rango de 0 a 30 bares. Los volúmenes del módulo de membrana (D2) y las pre-cámaras (V1-V2 con V3 cerrada, que usa el transductor PT-2 y V1-V2 con V3 abierta, que usa el transductor PT-1) fueron calibrados mediante experimentos de expansión con He, usando un cilindro de metal de volumen conocido, antes de realizar los experimentos.

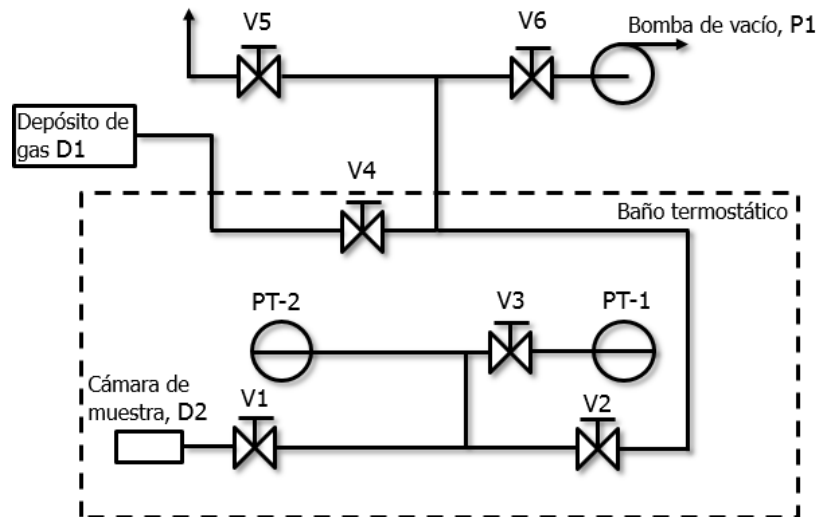


Figura 2.32. Sistema experimental de adsorción de gases. D1: Depósito de gases, D2: cámara de muestras de membrana, PT-1: transductor de baja presión, PT-2: transductor de alta presión, V1: válvula de la cámara de muestras, V1-V2 con V3 abierta: pre-cámara1, V1-V2-V3: pre-cámara2, V4: válvula de alimentación, V5: válvula de venteo, V6: válvula de vacío.

2.4.2. Resultados

Estudio de la influencia del vapor de agua en la permeabilidad de las MMM LTA1/PTMSP

En la figura 2.33 se muestran las permeabilidades de N₂ y CO₂ a 308 K y 1 bar de presión, en el rango de H.R. de 0 a 75% (a), así como las permeabilidades normalizadas respecto de la permeabilidad de los gases en seco en función de la actividad de agua (b). La permeabilidad de los gases en seco de las membranas de PTMSP puro coinciden con la bibliografía (Merkel et al., 2001; Mimito et al., 1993; Llave et al., 2007).

La permeabilidad de las membranas de PTMSP disminuye al aumentar la actividad de agua, para todos los gases estudiados porque disminuye la difusividad al ocupar el agua parte del volumen libre (Andalona et al., 2014a), coincidiendo con el comportamiento de otras membranas de valores altos de volumen libre como PIM-1 (Lasseguette et al., 2016; Scholes et al., 2015) o Matrimid (Ansaloni et al., 2014b). El efecto del agua en la permeabilidad, se puede observar con mayor claridad, usando la permeabilidad normalizada, definida como la relación de la permeabilidad a una H.R. determinada y la permeabilidad de los gases secos y representada en la figura 2.33 (b). La permeabilidad normalizada de las membranas de PTMSP puro muestra una tendencia de disminución similar para todos los gases al aumentar la actividad de agua, siendo un poco más marcada en el caso del CO₂. En concreto, la permeabilidad de CO₂ a través de las membranas de PTMSP disminuye un 40% del valor seco a una actividad de agua de 0,75, mientras que la permeabilidad de N₂ solo se ve reducida un 20%. Estos resultados coinciden con los publicados por Scholes et al. (2015) en experimentos de separación de gases y con una actividad de agua menor de 0,40.

La reducción de la permeabilidad con el aumento de la actividad de agua se explica en términos de solubilidad competitiva con el agua (Lasseguette et al., 2016), que reduce la solubilidad del gas, así como porque el volumen libre disponible por el polímero para difusión disminuye por el volumen ocupado por las moléculas de agua (Tsvigu et al., 2015). La permeabilidad del N_2 a través de las MMM de LTA1/PTMSP, se redujo más ligeramente. La influencia del vapor de agua en la permeabilidad de las MMM de LTA1/PTMSP fue menor que en las puras de PTMSP, como se observa en la figura 2.33 (b). En promedio, la permeabilidad de las MMM disminuyó un 9% y 15% de la permeabilidad seca a una actividad de agua de 0,5 y 0,75, respectivamente. Por el contrario, la permeabilidad de CO_2 aumenta hasta un 10% con una actividad de agua de 0,5, debido a la mayor afinidad del CO_2 con el agua (Ansaloni et al., 2014b), al carácter hidrófilo de la zeolita LTA1 (Moore y Koros, 2007; Yanagida et al., 1973) y a la mayor solubilidad a altas actividades de agua (Azher et al., 2016).

La permeabilidad a través de las MMM de LTA1/PTMSP también disminuyó al aumentar la actividad de agua en el caso de N_2 . Sin embargo, la permeabilidad de CO_2 aumentó ligeramente hasta el 50 % H.R.

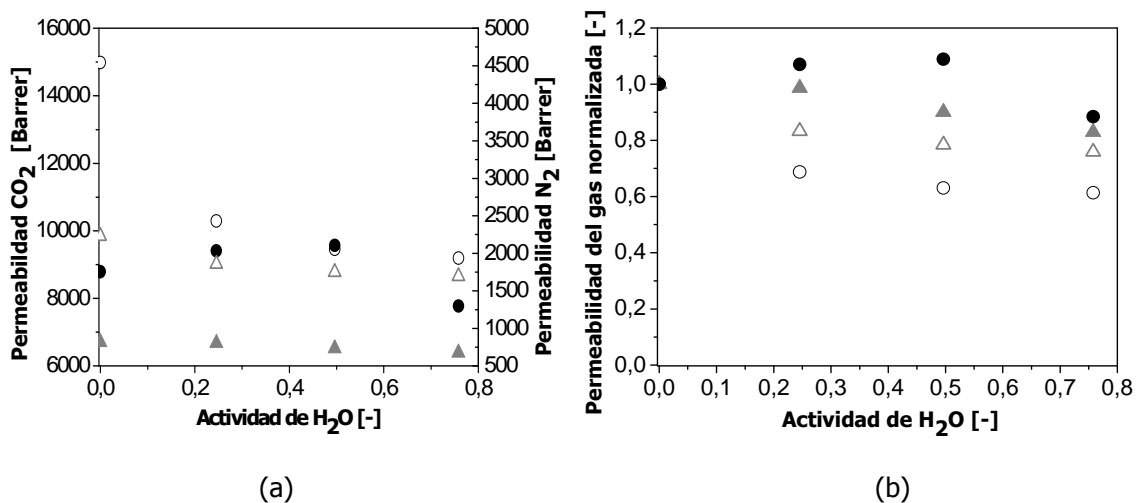


Figura 2.33. (a) Permeabilidad (Barrer) y (b) permeabilidad normalizada P/P_{seca} , a diferentes humedades relativas ($T=308$ K, $p=1$ bar) y para las MMM LTA1/PTMSP (símbolos rellenos) y membranas de PTMSP (símbolos huecos), N_2 (triángulos grises) y CO_2 (círculos negros).

El comportamiento de la permeabilidad de gases húmedos a través de las MMM LTA1/PTMSP se puede relacionar cualitativamente con la adsorción de gas en las partículas de LTA1, en dos niveles de hidratación. La LTA1 es altamente hidrófila, por lo que contiene agua adsorbida del medio, a condiciones ambiente (Moore y Koros, 2007; Yanagida et al., 1973). Con el fin de comprobar esto, en la figura 2.34 se muestran los análisis termogravimétricos de la zeolita secada a 308 K y la zeolita sin secar. A partir de estos análisis se observa que el contenido en agua de la zeolita sin secar es del 12,6% mientras que el contenido en agua de la zeolita secada a 308K es del 5,7%. Se llevaron a cabo experimentos de gases puros de adsorción en la

zeolita seca y en la zeolita sin secar. En la figura 2.35 se muestran las isotermas de adsorción de estas muestras de zeolita para estudiar el efecto del contenido de agua en la adsorción de gases.

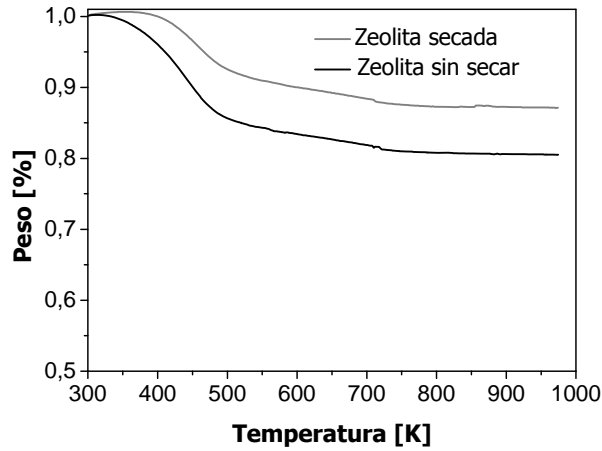


Figura 2.34. Análisis termogravimétricos de la zeolita secada a 308 K y la zeolita sin secar.

Por un lado, en la figura 2.35 se observa que la adsorción de N₂ en la muestra de la zeolita seca es mucho mayor que la medida en la zeolita sin secar, que contiene moléculas de agua adsorbidas del medio. Por lo tanto, el agua presente en la LTA1 inhibe la adsorción de gases como el N₂ debido a efectos competitivos entre el agua y los gases. Además, la zeolita deshidratada todavía contiene un 5,7 % de agua. Por otro lado, la adsorción de CO₂ en la zeolita no se inhibe por la presencia de agua, probablemente debido a una mayor afinidad del CO₂ con esta (Ansaloni et al., 2014; Ren et al., 2014). Estos resultados explican el comportamiento de la MMM LTA1/PTMSP en la permeación de gases húmedos, donde el vapor de agua disminuye la permeabilidad de N₂ de estas membranas, pero no el transporte de CO₂, al revés que en el polímero puro (figura 2.33). Además, es preciso indicar que la forma de las curvas es similar a las que obtuvieron Palomino et al. (2010) con esta misma zeolita en experimentos de adsorción de CO₂ y CH₄ a bajas presiones.

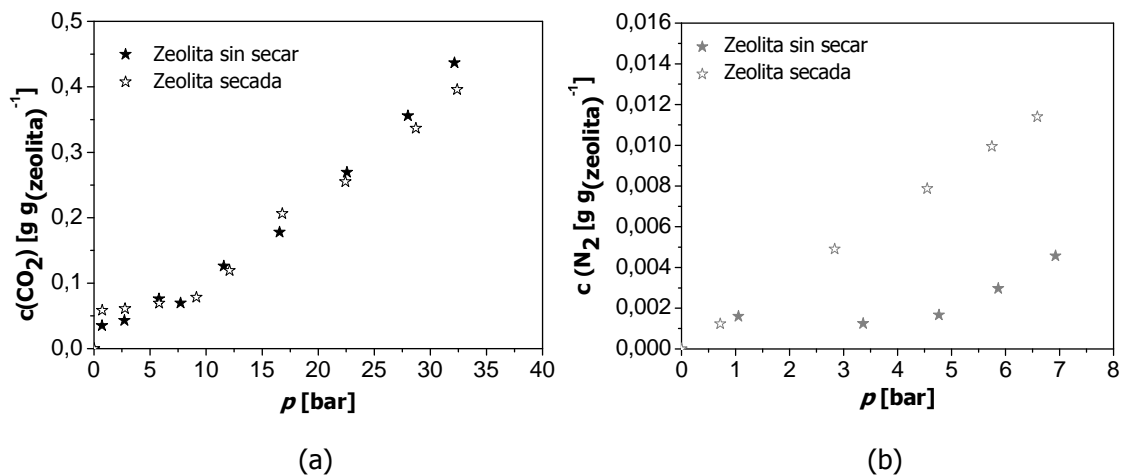


Figura 2.35. Isotermas de adsorción de (a) CO₂ y (b) N₂ de las partículas de zeolita sin secar (símbolos rellenos) y secadas a 373 K y vacío durante 24 horas (símbolos huecos).

En la figura 2.36 se muestra el efecto de la H.R. en el comportamiento de las membranas en la separación de CO₂/N₂, en términos de distancia al límite de Robeson. Se observa que el compromiso entre permeabilidad y selectividad de la MMM de LTA1/PTMSP está mucho más próximo al límite de Robeson que el de la membrana pura de PTMSP como se comentó en la sección 2.1. Se observa que la presencia de la zeolita en la matriz polimérica de PTMSP hace que la selectividad de la membrana pura aumente en todo el rango de humedad estudiado. Esto es debido al mantenimiento de la permeabilidad de CO₂ de las MMM con el contenido de agua en la alimentación, observado en la figura 2.33, lo que da lugar a una mejora adicional en la selectividad del CO₂ en presencia de agua, con respecto a lo que ocurre en condiciones secas.

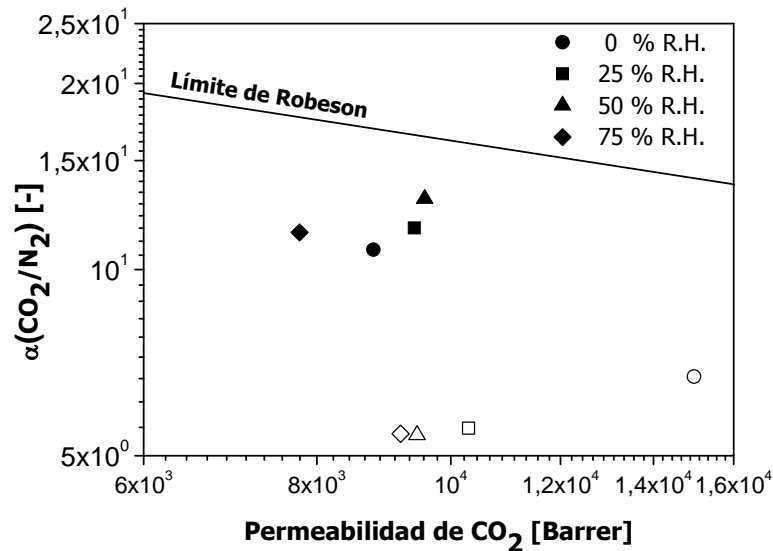


Figura 2.36. Comparación de la permselectividad de CO₂/N₂ como función de la H.R. en el gráfico de Robeson (Robeson, 2008). Símbolos vacíos: PTMSP. Símbolos rellenos: LTA1/PTMSP. Los símbolos indican la dirección del aumento de los valores de H.R. de la siguiente manera: 0% (círculos) <25%(cuadrados) <50%(triángulos) <75%(rombos).

Modelado de la permeabilidad intrínseca en la presencia de agua

Modelado de la solubilidad de los gases en las membranas

Los efectos de la solubilidad competitiva entre los gases y el agua en la membrana se han estudiado mediante la aplicación de un modelo termodinámico que describe la solubilidad de gases y vapores en polímeros vítreos, *i.e.* el modelo termodinámico de no equilibrio para los polímeros vítreos (NELF) desarrollado por el grupo de la Universidad de Bolonia (Minelli y Sarti, 2017). Los principales parámetros característicos necesarios se han tomado a partir de trabajos anteriores de dicho grupo (De Angelis y Sarti, 2008; Minelli y Sarti, 2015). Los parámetros del modelo que describen la solubilidad del gas por el modelo de NELF son el parámetro de interacción binario gas-membrana, k_{ji} , que incluye la presión característica de la mezcla gas-polímero, y un coeficiente de hinchamiento, k_{sw} , definido como la relación entre el aumento

relativo del volumen del polímero y la presión del gas (Olivieri et al., 2016). Para el PTMSP, k_{ij} y k_{sw} se estiman ajustando el modelo de NELF (De Angelis y Sarti, 2011) a las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente en este trabajo para N₂ y CO₂, que se muestran en la figura 2.37 y coinciden con otras publicadas en la bibliografía (Nagai et al., 2005; Vopička et al., 2013).

En la tabla 2.17 se muestran los parámetros de interacción gas-polímero, k_{ij} , y el parámetro de hinchamiento, k_{sw} , calculados para las membranas de PTMSP. Estos parámetros se obtuvieron ajustando las isothermas de solubilidad de las membranas puras de PTMSP. Para todos los gases, k_{ij} es ligeramente positivo, de acuerdo con los valores publicados para otros polímeros vítreos, como el PIM-1 (Minelli et al., 2013) y la poliimida HAB-6FDA (Galizia et al., 2016). Para la solubilidad del agua, los parámetros mostrados en la tabla 2.17 se ajustaron con las isothermas de adsorción de agua publicadas por Scholes et al. (2015) para el mismo polímero.

Tabla 2.17. Parámetros de interacción binarios gas-PTMSP y parámetros de hinchamiento por el modelo de NELF para las isothermas de PTMSP.

Componentes	PTMSP	
	k_{ij} [-]	k_{sw} [MPa ⁻¹]
CO ₂	0,075	0,009
N ₂	0,10	0
H ₂ O	-0,17	0

En esta tesis, el modelo se ha modificado para tener en cuenta la adsorción de gas en las MMM. La masa de la molécula de gas que permea, adsorbida en la MMM por unidad de masa total de la zeolita, Ω_M , se evalúa a partir de la masa adsorbida por la zeolita por unidad de masa, Ω_F , (asumiendo que la capacidad de adsorción de la zeolita se mantiene igual que cuando está sola y no embebida en la MMM: $\Omega_F = \Omega_F^0$) y la adsorbida en la fase polimérica de la MMM por unidad de polímero, $\Omega_{P,MM}$ (De Angelis y Sarti, 2008; Ferrari et al., 2010).

$$\Omega_M = w_F \Omega_F^0 + (1 - w_F) \Omega_{P,MM} \quad (2.33)$$

La ecuación (2.33) se usa para estimar la densidad de la fase polimérica en la MMM, $\rho_{P,MM}$. Esta densidad se puede asociar al volumen libre disponible en la MMM, definido por la ecuación (2.34):

$$FFV_{P,MM} = \frac{\rho_P^{vdW} - 1,3 \cdot \rho_{P,MM}}{\rho_P^{vdW}} \quad (2.34)$$

Por tanto, la isoterma de adsorción en la fase polimérica de la MMM, $\Omega_{P,MM}$, se ajusta usando el modelo de NELF, con los datos de adsorción de la zeolita (figura 2.35) y la membrana

de PTMSP (figura 2.37), iterando $\rho_{P,MMM}$ y k_{sw} y manteniendo k_{ij} igual a los valores obtenidos para el PTMSP puro (tabla 2.17). Las isothermas de adsorción obtenidas se muestran en la figura 2.37 y se observa que la fase del polímero en la MMM adsorbe menos gas que en estado puro, lo que se atribuye a que la matriz polimérica esté rigidificada por la presencia de la zeolita (Fernández-Barquín et al., 2015).

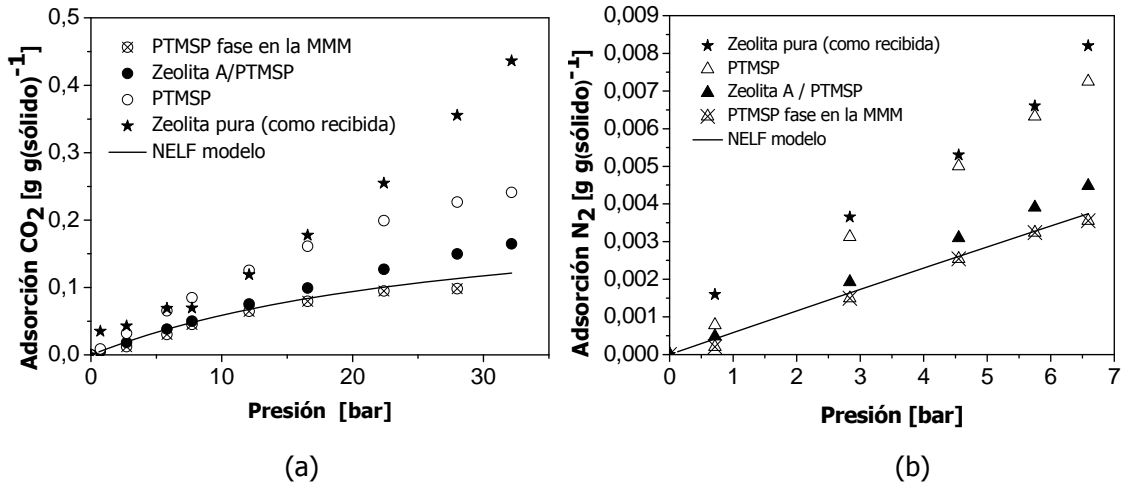


Figura 2.37. Isothermas de adsorción en la zeolita pura, el PTMSP puro, la MMM LTA1/PTMSP y la fase del PTMSP en la MMM. (a) CO₂ y (b) N₂.

La densidad de la fracción polimérica en la MMM puede ser menor o mayor que la densidad del polímero en las mismas condiciones, dependiendo de la interacción con el relleno. En el caso de estas MMM, que contienen la zeolita de tamaño de poro 4A, los cambios en la densidad y en la permeabilidad vienen dados por el tamaño y la forma de la zeolita y la ratio Si/Al, lo que influye en la compatibilidad con la matriz polimérica (Fernández-Barquín et al., 2016; Woo et al., 2008). En esta tesis, el valor de $\rho_{P,MM}$, que mejor ajusta los datos de todos los gases es 0,885 g cm⁻³, que es mayor que el valor de las membranas puras de PTMSP (0,20 – 0,25) (Pinnau y Toy, 1996) y corresponde a un FFV_{PM} de 0,162.

Modelado de la permeabilidad de gases húmedos

El efecto de la actividad de agua, a , en la permeabilidad de los gases a través de la membrana, influye en la solubilidad, debido a la adsorción competitiva, y en la difusividad, por la reducción del volumen libre, como se comentó en la figura 2.33, según el mecanismo de disolución-difusión (ecuación (2.1)) (Olivieri et al., 2016), como se muestra en la ecuación (2.35):

$$P(a) = D(a) \cdot S(a) = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{FFV(a)}\right) \cdot S(a) \quad (2.35)$$

donde A y B son parámetros que correlacionan el modelo con las propiedades del material de membrana, para cada gas penetrante (Ahmad et al., 2015; Minelli y Sarti, 2017).

Como en los polímeros vítreos la difusividad domina el transporte de sustancias pequeñas (Park y Paul, 1997) en esta tesis se han tenido en cuenta dos aproximaciones para modelar la influencia del vapor de agua en la permeabilidad. La primera aproximación considera que el efecto predominante del agua en la matriz de la membrana se debe a la parte cinética de la permeabilidad en la ecuación (2.35), es decir, la difusividad. La permeabilidad de gases húmedos, entonces, se expresa en términos del *FFV*, como función de la actividad de agua, *a* y los parámetros *A_i*, *B_i*. (Ansaloni et al., 2014; Vrentas et al., 1989), como se muestra en la ecuación (2.36):

$$P(a) \approx D(a) = A_i \cdot \exp\left(-B_i/FFV(a)\right) \quad (2.36)$$

La ecuación (2.36) estima que la reducción de la permeabilidad observada en las membranas basadas de PTMSP únicamente se debe a una disminución del volumen libre, debido a una ocupación parcial de las moléculas de agua adsorbidas y las zeolitas embebidas en la matriz polimérica. También considera que no se produce hinchamiento por el vapor de agua, debido a la alta rigidez de la matriz de la membrana y a la baja cantidad de agua adsorbida por el polímero (Scholes et al., 2015). En presencia de vapor de agua, el volumen libre se estima considerando el volumen ocupado por la cadena polimérica, las zeolitas y las moléculas de agua adsorbidas en la matriz de la membrana (Consolati et al., 1996; Huang et al., 2006). Se supone que el volumen que ocupa una molécula de agua es constante y proporcional a su volumen de Van der Waals en todo el rango de actividad de agua. La ecuación (2.37) relaciona el *FFV* con la actividad de agua,

$$FFV(a) = 1 - 1.3 \frac{\hat{V}_{VDW}}{\hat{V}} - 1.3 \frac{V_{VDW,H_2O}}{\hat{V}} \cdot \Omega(a) \quad (2.37)$$

donde \hat{V} y \hat{V}_{H_2O} son el volumen ocupado por la membrana y por el agua, respectivamente, mientras que \hat{V}_{VDW} y V_{VDW,H_2O} son los volúmenes de Van der Waals de la membrana y del agua, estimados por el método de Bondi (Bondi, 1964) y $\Omega(a)$ es la cantidad de vapor de agua en la membrana ($g_{H_2O} \cdot g_{membrana}^{-1}$). En esta tesis este valor se ha tomado para el PTMSP a partir de isothermas de solubilidad de agua tomadas de la bibliografía (Scholes et., 2015), mientras que para la MMM de LTA1/PTMSP se ha calculado a partir de la regla de la adición usando los valores de adsorción de agua en PTMSP y LTA1 (Okamoto et al., 2001). Los parámetros que se han usado para calcular el *FFV* de la ecuación (2.37) se muestran en la tabla 2.18.

Tabla 2.18. Parámetros considerados para el modelo de difusividad y el modelo de difusividad + solubilidad.

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
\widehat{V}_{vdw} (PTMSP)	0,728	cm ³ g ⁻¹	(Galizia et al., 2014)
ρ (PTMSP fase en la MMM)	0,885	g cm ⁻³	Para el modelo de difusividad + solubilidad.
ρ (LTA1/PTMSP)	0,744	g cm ⁻³	Para el modelo de difusividad. Calculada por la regla de la adición a partir de 20 % (m/m) LTA1/PTMSP.
ρ (LTA1/PTMSP)	0,846	g cm ⁻³	Para el modelo difusividad+solubilidad. Calculado por la regla de la adición ρ (PTMSP fase en la MMM) para 20 % (m/m) LTA1/PTMSP.
\widehat{V}_{vdw} (H ₂ O)	0,602	cm ³ g ⁻¹	(Ansaloni et al., 2014)

Cuando se calcula el efecto del agua en la solubilidad, $S(a)$, se tiene que tener en cuenta la solubilidad multicomponente, teniendo en cuenta los efectos competitivos de solubilidad entre los diferentes gases. Para ello, es preciso incluir unos parámetros de interacción gas-agua, k_{ij}' , presentados en la tabla 2.19, a los parámetros característicos del modelo de NELF (De Angelis y Sarti, 2008; Minelli y Sarti, 2015) y a los parámetros de interacción gas-polímero y de hinchamiento en la membrana de PTMSP y la MMM, calculados previamente y mostrados en la tabla 2.17, con el fin de modelar la solubilidad de CO₂ y N₂ en la MMM de LTA1/PTMSP y la membrana pura de PTMSP, en presencia de H.R.

Tabla 2.19. Parámetros de interacción gas-agua usadas en esta tesis a partir de datos de equilibrio líquido-vapor y datos de solubilidad publicados (Green y Perry, 2007; Olivieri et al., 2016).

Componentes	k_{ij}' [-]
CO ₂ -H ₂ O	-0,117
N ₂ -H ₂ O	0

En la figura 2.38 se muestra el efecto de la actividad de agua en la solubilidad de las membranas, calculado a partir del modelo de NELF. Cabe destacar que la solubilidad del CO₂ aumenta con el contenido de agua, mientras que la de N₂ disminuye. Estas observaciones coinciden con la afinidad de CO₂-agua discutida en la tabla 2.19.

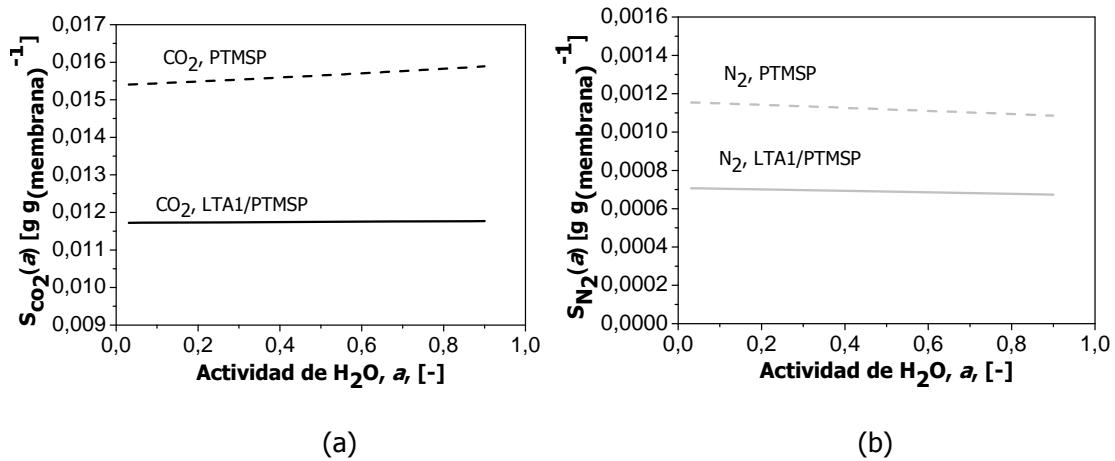


Figura 2.38. Solubilidad calculada con NELF como función de la actividad de agua $S(a)$. (a) CO₂ y (b) N₂.

Comparación de los modelos de permeabilidad

En la figura 2.39 se muestra la contribución de la difusividad y de la solubilidad en la predicción de la permeabilidad a través de las MMM y de las membranas de PTMSP en la presencia de humedad relativa según la ecuación (2.35) y (2.36). Se observa un buen ajuste de las predicciones de ambos modelos con los resultados experimentales y cabe destacar que, al considerar el efecto del agua tanto en la difusividad como en la solubilidad, la precisión de la predicción aumenta, disminuyendo el error ligeramente (tabla 2.20).

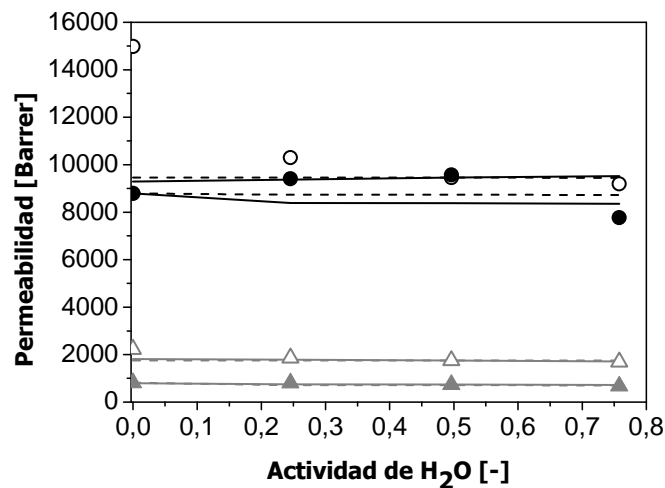


Figura 2.39. Permeabilidad de N₂ (triángulos grises), y CO₂ (círculos negros) función de la actividad de agua para las membranas de PTMSP (símbolos huecos) y las MMM LTA1/PTMSP (símbolos rellenos). Las líneas discontinuas corresponden al modelo basado en la difusividad, mientras que las líneas continuas corresponden al modelo basado en difusividad + solubilidad.

Los parámetros ajustables, A y B , se muestran en la tabla 2.20, como función del material de membrana y el gas penetrante. El parámetro A calculado considerando el efecto de la humedad únicamente en la difusividad es mayor para las membranas de PTMSP que para las MMM de

LTA1/PTMSP, siendo el más alto el del CO₂ y el menor el del N₂. Estos datos son consistentes con el orden de magnitud de la permeabilidad de polímeros vítreos, como Matrimid (Ansaloni et al., 2014), PSf (Rowe et al., 2009) o 6FDA-6FpDA (Tsvigu et al., 2015). En el modelo que tiene en cuenta tanto el efecto del agua en la solubilidad y en la difusividad, el parámetro *A* del N₂ es menor para la membrana de PTMSP que para la MMM, mientras que el de CO₂ no varía. El parámetro *B* calculado por el modelo de solubilidad y difusividad es el mismo para todos los gases, tanto en las membranas de PTMSP, como en las MMM de LTA1/PTMSP, al igual que ocurre para otras membranas como las basadas en copolietirimida (Olivieri et al., 2016). Esto coincide con el comportamiento experimental observado para la permeabilidad de las MMM de esta tesis bajo condiciones de humedad, debido al comportamiento de la difusividad de estas membranas frente a la actividad de agua mostrado en la figura 2.40 y calculado a partir del modelo de disolución-difusión.

Tabla 2.20. Parámetros ajustables *A* y *B*, considerando el efecto de la solubilidad (ecuación (2.35)) y solamente difusividad (ecuación (2.36)) en el cálculo de la permeabilidad de gases húmedos.

Tipo de modelo	Parámetro	PTMSP		LTA1/PTMSP	
		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂
Modelo difusividad	A ($\cdot 10^{-5}$) [cm ² s ⁻¹]	2,70	9,05	2,10	7,70
	B	0,180	0,042	0,319	0,015
	Error [%]	7,58	12,70	4,68	7,38
Modelo Difusividad + solubilidad	A ($\cdot 10^{-5}$) [cm ² s ⁻¹]	2,24	1,36	1,79	1,18
	B	0,040	0,040	0,049	0,047
	Error [%]	6,06	11,96	4,03	7,69

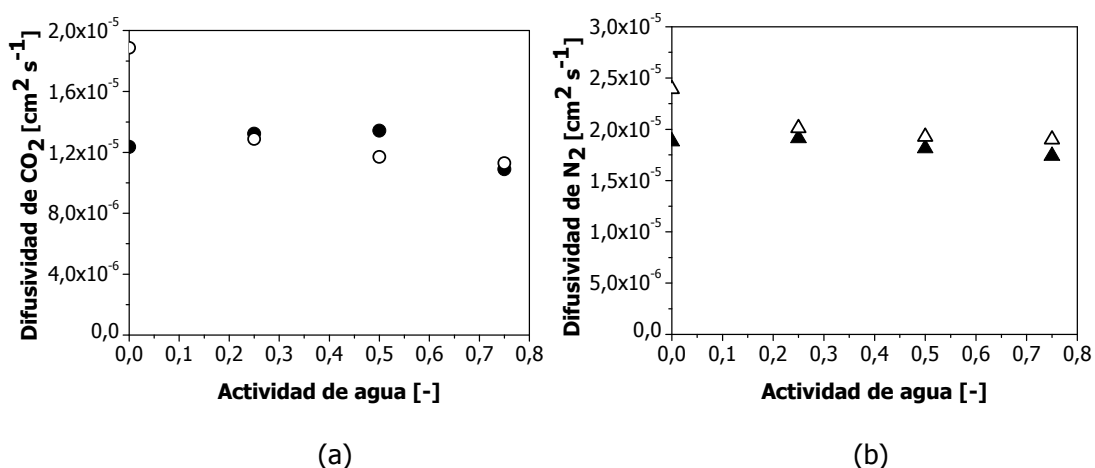


Figura 2.40. Difusividad calculada como función de la actividad de agua *D(a)*. (a) CO₂ y (b) N₂. PTMSP símbolos huecos y LTA1/PTMSP (símbolos rellenos).

Ambos modelos son capaces de predecir el comportamiento de las membranas de PTMSP y las MMM de LTA1/PTMSP en condiciones de humedad, mediante dos parámetros ajustables que

dependen del gas penetrante y del material de la membrana. Sin embargo, el modelo que tiene en cuenta la solubilidad y la difusividad predice mejor el comportamiento de las MMM. Esto se atribuye a la reducción del volumen libre ocupado por las zeolitas y la rigidez provocada por la presencia de las moléculas de agua a la matriz polimérica (Fernández-Barquín et al., 2015).

El cambio de geometría en el estudio de la humedad en MMM

Con los parámetros de la tabla 2.20 el modelo matemático desarrollado en las secciones anteriores se ha modificado introduciendo la ecuación (2.35) para tener en cuenta la humedad en el comportamiento de estas membranas en la separación de CO₂/N₂.

Para ello, se han llevado a cabo en la UC experimentos de separación de mezclas de CO₂/N₂ variando la concentración de gas en la alimentación y la H.R. (0 – 50 %). El sistema experimental que se ha empleado es el mostrado en la figura 2.24. Esta planta se ha adaptado con el fin de estudiar el efecto de la humedad en la separación de CO₂, añadiendo un borboteador metálico a presión (figura 2.24, (8)) que permite desviar la mitad de la corriente de alimentación para evaluar la separación a una humedad relativa (H.R.) en el módulo del 50 % (Lasseguette et al., 2016) además de al 0%. Para validar estos datos, se ha aplicado el modelo matemático desarrollado en la sección 2.3 introduciendo el efecto de la humedad mediante la ecuación 2.35.

En la figura 2.41 se muestra cómo el flujo de permeación al 50 % H.R. respecto a la concentración de CO₂ en la alimentación tiene un comportamiento diferente dependiendo del material de membrana selectiva (Chen et al., 2015; Baschetti et al., 2013a; Khulbe et al., 2016) como se observó en la sección 2.3 en seco. En cuanto a las membranas de PTMSP y LTA1/PTMSP, de forma general el flujo de CO₂ de permeado en presencia de humedad ha sido menor en comparación con el mostrado en la figura 2.29 en seco.

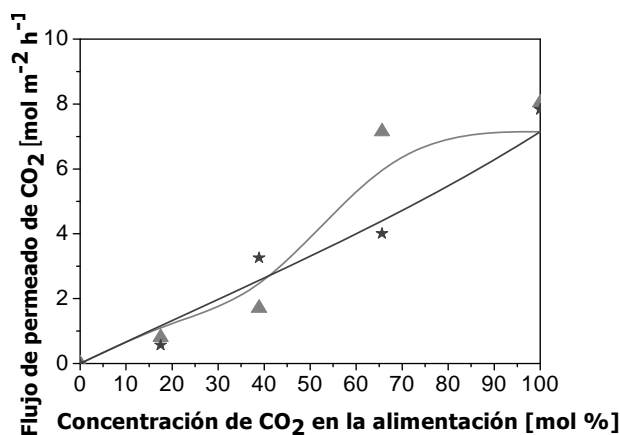


Figura 2.41. Flujo de permeado de CO₂ a 50% H.R. Triángulos grises oscuros (PTMSP/P84) y estrellas grises oscuras (LTA1/PTMSP/P84). Puntos (resultados experimentales) y líneas (resultados modelados).

En la figura 2.42 se muestra la concentración de CO₂ en el permeado frente a la concentración de CO₂ en la alimentación. En el caso de las membranas hidrófobas de PTMSP la

pureza de permeado de CO₂ disminuye en comparación a la pureza obtenida en condiciones secas (figura 2.30). La pureza obtenida por las membranas de LTA1/PTMSP es muy similar en condiciones secas y en húmedas. Sin embargo, la influencia de la humedad se ve atenuada, en comparación con la del flujo de permeado, ya que la permeabilidad de todos los gases se ve afectada en mayor o menor medida, y esto hace que el efecto en la selectividad sea más moderado (Baschetti et al., 2013b).

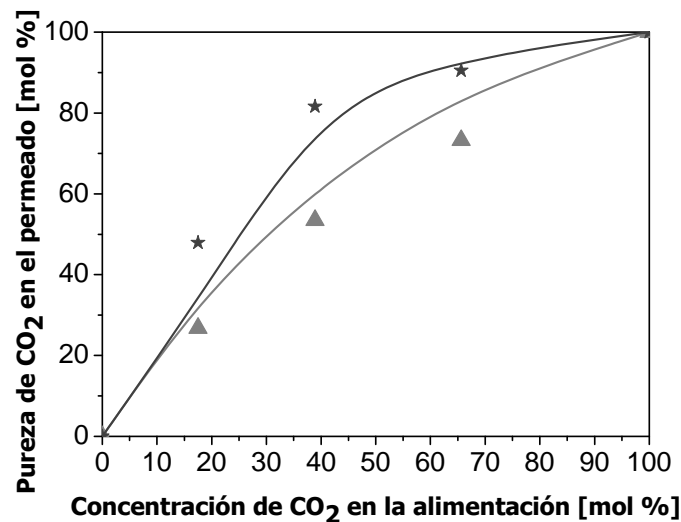


Figura 2.42. Concentración de CO₂ en el permeado en condiciones de 50% H.R. Triángulos grises oscuros (PTMSP/P84) y estrellas grises oscuras (LTA1/PTMSP/P84). Los puntos corresponden a los resultados experimentales mientras que las líneas a los resultados modelados.

Conclusiones de la sección 2.4

Se ha estudiado el efecto de la humedad en la permeabilidad de N₂, y CO₂, en el rango de humedad relativa 0 – 75 % a 308 K en las MMM LTA1/PTMSP cuyo comportamiento en condiciones secas mejora el de las membranas puras de PTMSP. Con un contenido de H.R. del 50%, mientras que la permeabilidad de todos los gases de las membranas de PTMSP disminuye, la permeabilidad de CO₂ a través de las MMM de LTA1/PTMSP aumenta un 10 % con respecto a la permeabilidad de CO₂ seco, mientras que la permeabilidad de N₂ húmedo disminuye con la actividad de agua. Por tanto, la presencia de la zeolita LTA1 en la matriz polimérica de PTMSP, es favorable para la permeación de CO₂, mientras que no ayuda a la permeación de N₂. Por lo tanto, la selectividad de las MMM LTA1/PTMSP se mejora al aumentar la humedad relativa de la alimentación. La permeabilidad de los gases bajo condiciones de humedad se ha modelado con un modelo basado en la teoría del volumen libre para difusión y NELF para solubilidad, con únicamente, dos parámetros ajustables.

Además, se han llevado a cabo experimentos de separación de mezclas de CO₂/N₂ en membranas mixtas CFH en condiciones de humedad relativa del 50% en el laboratorio de la

Universidad de Cantabria y los resultados experimentales se han validado con el modelo descrito en la sección 2.3, que se ha adaptado para condiciones de humedad, gracias a la ecuación desarrollada durante la estancia de investigación en la Universidad de Bolonia. Las predicciones del modelo ajustan aceptablemente con los resultados experimentales, con errores promedio del 15%.

2.5. Nomenclatura del capítulo 2

a	[-]	Actividad de agua
A	[m ²]	Área
A	[cm ² s ⁻¹]	Parámetro ajustable de la ecuación (2.35)
B	[-]	Parámetro ajustable de la ecuación (2.35)
c	[g g ⁻¹]	Adsorción
D	[cm ² s ⁻¹]	Difusividad
e	[-]	Eficacia de eliminación de CO ₂
E_D	[J mol ⁻¹]	Energía de cohesión de dispersión
E_H	[J mol ⁻¹]	Energía de cohesión de enlaces de hidrógeno
E_p	[J mol ⁻¹]	Energía de cohesión polar
E_p	[J mol ⁻¹]	Energía de activación de permeación
F	[mol s ⁻¹]	Caudal molar
FFV	[-]	Fracción de volumen libre
J	[GPU]	Flujo permeación
k_{ij}	[-]	Parámetro interacción gas-polímero
k_{ij}'	[-]	Parámetro de interacción gas-agua
k_{sw}	[MPa ⁻¹]	Parámetro de hinchamiento
ℓ_1	[μm]	Espesor de la interfase entre el polímero y el relleno
p	[bar]	Presión
P	[Barrer]	Permeabilidad
q	[m ³ (STP) s ⁻¹]	Caudal volumétrico
r	[m]	Radio
R_a	[-]	Distancia entre dos puntos del espacio Hansen
S	[cm ³ (STP) cm ⁻³ cmHg ⁻¹]	Solubilidad
t	[s]	Tiempo
T	[K]	Temperatura
V	[m ³]	Volumen
V_m	[m ³ mol ⁻¹]	Volumen molar
w	[g]	Peso
W_u	[%]	Capacidad de adsorción de agua

x	[-]	Fracción molar de CO ₂
y	[-]	Fracción molar en el permeado de CO ₂

Letras griegas

α	[-]	Selectividad
β	[-]	Factor de inmovilización
β	[-]	Factor de rigidificación
β_m	[m ⁻¹]	Factor geométrico
γ	[MPa ^{1/2}]	Parámetro de solubilidad total
γ_D	[MPa ^{1/2}]	Parámetro de cohesión de dispersión (solubilidad)
γ_H	[MPa ^{1/2}]	Parámetro de cohesión de enlaces de hidrógeno (solubilidad)
γ_P	[MPa ^{1/2}]	Parámetro de cohesión polar (solubilidad)
δ	[m]	Espesor
η	[MPa s]	Viscosidad
θ	[-]	Relación de caudales
λ	[-]	Factor de naturaleza semicristalino
ρ	[g cm ⁻³]	Densidad
\varnothing	[-]	Relación de presiones
\varnothing_s	[-]	Fracción volumétrica de la fase insertada
\varnothing_v	[-]	Fracción de volumen de huecos
χ	[-]	Cristalinidad de la membrana
Ω	[g g ⁻¹]	Masa del penetrante adsorbido

Subíndices

<i>add</i>	Teórico
<i>C</i>	Fase continua
<i>calc</i>	Calculado
<i>d</i>	Fase dispersa
<i>dil</i>	Dilución
<i>exp</i>	Experimental
<i>f</i>	Alimentación
<i>i</i>	Gas (i=CO ₂ o N ₂)
<i>I</i>	Interfase
<i>j</i>	Etapas (j=1 o 2)

<i>m</i>	Membrana
<i>p</i>	Permeado
<i>P,MM</i>	Fase polimérica en la MMM
<i>r</i>	Retenido
<i>s</i>	Fase insertada
<i>vdW</i>	Van der Waals

Acrónimos de polímeros

CS	Quitosano
P84	Copoliimida 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílica dianhidrida y 80 % Metilfenilendiamina + 20% de diamina de metileno
PDMS	Polidimetilsiloxano
PES	Polietersulfona
PIM	Polímeros con microporosidad intrínseca
PPZ	Polifosfenceno
PSf	Polisulfona
PTMSP	Poli(1-trimetilsilil-1-propino)

2.6. Referencias del capítulo 2

Abanades, J.C., Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D.E., Li, H., Ho, M.T., Mangano, E., Brandani, S., 2015. Emerging CO₂ capture systems. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 40, 126–166.

Ahmad, A.L., Adewole, J.K., Leo, C.P., Ismail, S., Sultan, A.S., Olatunji, S.O., 2015. Prediction of plasticization pressure of polymeric membranes for CO₂ removal from natural gas. *J. Memb. Sci.* 480, 39–46.

Ahmad, F., Lau, K., Shariff, A., 2010. Removal of CO₂ from Natural Gas Using Membrane Separation System: Modeling and Process Design. *J. Appl. Sci.* 10, 1134–1139.

Ahmad, F., Lau, K.K., Lock, S.S.M., Rafiq, S., Khan, A.U., Lee, M., 2015. Hollow fiber membrane model for gas separation: Process simulation, experimental validation and module characteristics study. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1246–1257.

Ahmad, F., Lau, K.K., Shariff, A.M., Murshid, G., 2012. Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO₂ capture from natural gas. *Comp. Chem. Eng.* 36, 119–128.

Ahmad, J., Hägg, M.B., 2013. Effect of zeolite preheat treatment and membrane post heat treatment on the performance of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane. *Sep. Purif. Technol.* 115, 163–171.

Álvarez-Guerra, M., Irabien, Á., 2011. Design of ionic liquids: an ecotoxicity (*Vibrio fischeri*) discrimination approach. *Green Chem.* 13, 1507-1516.

Andirova, D., Cogswell, C.F., Lei, Y., Choi, S., 2016. Effect of the structural constituents of metal organic frameworks on carbon dioxide capture. *Micropor. Mesopor. Mater.* 219, 276–305.

Ansaloni, L., Minelli, M., Giacinti Baschetti, M., Sarti, G.C., 2014. Effect of relative humidity and temperature on gas transport in Matrimid®: Experimental study and modeling. *J. Memb. Sci.* 471, 392–401.

Arias, A.M., Mussati, M.C., Mores, P.L., Scenna, N.J., Caballero, J.A., Mussati, S.F., 2016. Optimization of multi-stage membrane systems for CO₂ capture from flue gas. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 53, 371–390.

Azher, H., Scholes, C., Kanehashi, S., Stevens, G., Kentish, S., 2016. The effect of temperature on the permeation properties of Sulphonated Poly (Ether Ether) Ketone in wet flue gas streams. *J. Memb. Sci.* 519, 55–63.

Baerlocher, C., McCusker, L. The Database of Zeolite Structures. Página web: <http://www.iza-structure.org/databases/> (Consultado en enero de 2018).

Bains, P., Psarras, P., Wilcox, J., 2017. CO₂ capture from the industry sector. *Prog. Energy Combust. Sci.* 63, 146–172.

Baker, R.W., 2004. *Membrane technology and applications*, 2^a ed. 538 pp. Editorial: Chichester.

Bastani, D., Esmaili, N., Asadollahi, M., 2013. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 375–393.

Basu, S., Cano-Odena, A., Vankelecom, I.F.J., 2011. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. *Sep. Purif. Technol.* 81, 31–40.

Binns, M., Lee, S., Yeo, Y.-K., Lee, J.H., Moon, J., Yeo, J., Kim, J., 2016. Strategies for the simulation of multi-component hollow fibre multi-stage membrane gas separation systems. *J. Memb. Sci.* 497, 458–471.

Bondi, A., 1964. Van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* 68, 441–451.

Brinkmann, T., Pohlmann, J., Bram, M., Zhao, L., Tota, A., Jordan Escalona, N., de Graaff, M., Stolten, D., 2015. Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 13, 180–190.

Burmann, P., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., 2014. Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation. *Chem. Eng. Sci.* 107, 66–75.

Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R., Budd, P.M., Yampolskii, Y., Starannikova, L., Rebrov, A., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Jansen, J. C., Lanč, M., Friess, K., Shantarovich, V., Gustov, V., Isaeva, V., 2013. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. *J. Memb. Sci.* 427, 48–62.

Casado-Coterillo, C., Andrés, F., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á., 2014. Synthesis and Characterization of ETS-10/Chitosan Nanocomposite Membranes for Pervaporation. *Sep. Sci. Technol.* 49, 1903–1909.

Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á., 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Adv.* 5, 102350–102361.

Casado-Coterillo, C., López-Guerrero, M. del M., Irabien, Á., 2014b. Synthesis and characterisation of ETS-10/acetate-based ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ permeation. *Membranes.* 4, 287–301.

Casado-Coterillo, C., Soto, J., Jimaré, M.M., Valencia, S., Corma, A., Téllez, C., Coronas, J., 2012. Preparation and characterization of ITQ-29/polysulfone mixed-matrix membranes for gas separation: Effect of zeolite composition and crystal size. *Chem. Eng. Sci.* 73, 116–122.

Casettari, L., Vllasaliu, D., Castagnino, E., Stolnik, S., Howdle, S., Illum, L., 2012. Progress in Polymer Science PEGylated chitosan derivatives : Synthesis, characterizations and pharmaceutical applications. *Prog. Polym. Sci.* 37, 659–685.

Catalano, J., Myezwa, T., De Angelis, M.G., Baschetti, M.G., Sarti, G.C., 2012. The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 6308–6316.

Chabanon, E., Roizard, D., Favre, E., 2013. Modeling strategies of membrane contactors for post-combustion carbon capture: A critical comparative study. *Chem. Eng. Sci.* 87, 393–407.

- Chaidou, C.I., Pantoleontos, G., Koutsonikolas, D.E., Kaldis, S.P., Sakellaropoulos, G.P., 2012. Gas Separation Properties of Polyimide–Zeolite Mixed Matrix Membranes. *Sep. Sci. Technol.* 477, 950–962.
- Chen, G.Q., Kanehashi, S., Doherty, C.M., Hill, A.J., Kentish, S.E., 2015. Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural gas purification. *J. Memb. Sci.* 487, 249–255.
- Chen, H.Z., Thong, Z., Li, P., Chung, T.-S., 2014. High performance composite hollow fiber membranes for CO₂/H₂ and CO₂/N₂ separation. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 5043–5053.
- Cheng, Y., Liao, R.H., Li, J.S., Sun, X.Y., Wang, L.J., 2007. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *J. Mater. Process. Technol.* 6, 445–452.
- Clarizia, G., Algieri, C., Drioli, E., 2004. Filler–polymer combination: A route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer*. 45, 5671–5681.
- Consolati, G., Genco, I., Pegoraro, M., Zanderighi, L., 1996. Positron Annihilation lifetime (PAL) in Poly[1-(trimethylsilyl) propine] (PTMSP): Free Volume Determination and Time Dependence of Permeability. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34, 357–367.
- Cussler, E.L., 1997. *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems*, 2^a ed. Cambridge University Press.
- De Angelis, M.G., Gaddoni, R., Sarti, G.C., 2013. Gas Solubility, Diffusivity, Permeability, and Selectivity in Mixed Matrix Membranes Based on PIM-1 and Fumed Silica. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 10506–10520.
- De Angelis, M.G., Sarti, G.C., 2008. Solubility and diffusivity of gases in mixed matrix membranes containing hydrophobic fumed silica: Correlations and predictions based on the NELF model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5214–5226.
- De Angelis, M.G., Sarti, G.C., 2011. Solubility of Gases and Liquids in Glassy Polymers. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2, 97–120.
- El-Azzami, L.A., Grulke, E.A., 2009. Parametric study of CO₂ fixed carrier facilitated transport through swollen chitosan membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 894–902.
- Espósito, E., Clarizia, G., Bernardo, P., Jansen, J.C., Sedláková, Z., Izák, P., Curcio, S., Cindio, B. de, Tasselli, F., 2015. Pebax®/PAN hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 94, 53–61.

Etxeberria, M., Corengia, P., Miguel, S., Zuniga, J., Fernández-Gesalaga, E., Jiménez, P., 2012. Polysulfone and polyimide hollow fiber gas separation membrane preparation and module manufacturing. *Procedia Engineering*. 44, 791–792.

Favre, E., 2007. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? *J. Memb. Sci.* 294, 50–59.

Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberria-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á., 2017a. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed-Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. *Chem. Eng. Technol.* 40, 997–1007.

Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á., 2017b. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. *Sep. Purif. Technol.* 188, 197–205.

Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á., 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chem. Eng. Technol.* 38, 658–666.

Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á., 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. *Sep. Purif. Technol.* 157, 102–111.

Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á., 2016. Mixed matrix membranes for O₂/N₂ separation: The influence of temperature. *Membranes*. 6. 12pp.

Ferrari, M.C., Galizia, M., De Angelis, M.G., Sarti, G.C., 2010. Gas and Vapor Transport in Mixed Matrix Membranes Based on Amorphous Teflon AF1600 and AF2400 and Fumed Silica. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 11920–11935.

Franz, J., Schiebahn, S., Zhao, L., Riensche, E., Scherer, V., Stolten, D., 2013. Investigating the influence of sweep gas on CO₂/N₂ membranes for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 13, 180–190.

Galizia, M., De Angelis, M.G., Messori, M., Sarti, G.C., 2014. Mass transport in hybrid PTMSP/silica membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 9243–9255.

Galizia, M., Stevens, K.A., Smith, Z.P., Paul, D.R., Freeman, B.D., 2016. Nonequilibrium lattice fluid modeling of gas solubility in HAB-6FDA polyimide and its thermally rearranged analogues. *Macromolecules*. 49, 8768–8779.

Giacinti Baschetti, M., Minelli, M., Catalano, J., Sarti, G.C., 2013. Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity. *Int. J. Hydrogen Energy*. 38, 11973–11982.

Gomez-Coma, L., Garea, A., Irabien, Á., 2016a. Carbon dioxide capture by [emim][Ac] ionic liquid in a polysulfone hollow fiber membrane contactor. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 52, 401-409.

Gómez-Coma, L., Garea, A., Irabien, Á., 2014. Non-dispersive absorption of CO₂ in [emim][EtSO₄] and [emim][Ac]: Temperature influence. *Sep. Purif. Technol.* 132, 120–125.

Gomez-Coma, L., Garea, A., Rouch, J.C., Savart, T., Lahitte, J.F., Remigy, J.C., Irabien, Á., 2016. Membrane modules for CO₂ capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized. *J. Memb. Sci.* 498, 218–226.

Hansen, C.M., 2007. Hansen solubility parameters, 2^a ed. 544 pp. Editorial: CRC Press, Inc., Boca Raton FL.

Hao, L., Li, P., Yang, T., Chung, T.S., 2013. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture. *J. Memb. Sci.* 436, 221–231.

He, T., Mulder, M.H. V, Strathmann, H., Wessling, M., 2002. Preparation of composite hollow fiber membranes: Co-extrusion of hydrophilic coatings onto porous hydrophobic support structures. *J. Memb. Sci.* 207, 143–156.

Henis, J.M.S., Tripodi, M.K., 1981. Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach. *J. Memb. Sci.* 92, 233–246.

Huang, A., Urgan Caro, J., 2011. Facile synthesis of LTA molecular sieve membranes on covalently functionalized supports by using diisocyanates as molecular linkers. *J. Mater. Chem.* 21, 11424–11429.

Huang, Y., Merkel, T.C., Baker, R.W., 2014. Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes. *J. Memb. Sci.* 463, 33–40.

Huang, Y., Wang, X., Paul, D.R., 2006. Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation. *J. Memb. Sci.* 277, 219–229.

Hussain, A., Hägg, M.-B., 2010. A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *J. Memb. Sci.* 359, 140–148.

Hussain, M., König, A., 2012. Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite. *Chem. Eng. Technol.* 35, 561–569.

Ismail, A.F., Lorna, W., 2002. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. *Sep. Purif. Technol.* 27, 173–194.

Jansen, J.C., Buonomenna, M.G., Figoli, A., Drioli, E., 2006. Asymmetric membranes of modified poly(ether ether ketone) with an ultra-thin skin for gas and vapour separations. *J. Memb. Sci.* 272, 188–197.

Jha, P., Way, J.D., 2008. Carbon dioxide selective mixed-matrix membranes formulation and characterization using rubbery substituted polyphosphazene. *J. Memb. Sci.* 324, 151–161.

Ji, P., Cao, Y., Zhao, H., Kang, G., Jie, X., Liu, D., Liu, J., Yuan, Q., 2009. Preparation of hollow fiber poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-poly(ethylene glycol methyl ether methyl acrylate)/polysulfone composite membranes for CO₂/N₂ separation. *J. Memb. Sci.* 342, 190–197.

Kanehashi, S., Chen, G.Q., Ciddor, L., Chaffee, A., Kentish, S.E., 2015a. The impact of water vapor on CO₂ separation performance of mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* 492, 471–477.

Kanehashi, S., Chen, G.Q., Scholes, C.A., Ozcelik, B., Hua, C., Ciddor, L., Southon, P.D., D'Alessandro, D.M., Kentish, S.E., 2015b. Enhancing gas permeability in mixed matrix membranes through tuning the nanoparticle properties. *J. Memb. Sci.* 482, 49–55.

Kattula, M., Ponnuru, K., Zhu, L., Jia, W., Lin, H., Furlani, E.P., 2015. Designing ultrathin film composite membranes: the impact of a gutter layer. *Sci. Rep.* 5, 15016, 9 pp.

Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G., Rubin, E.S., 2015. Membrane-based carbon capture from flue gas: A review. *J. Clean. Prod.* 103, 286–300.

Khulbe, K.C., Matsuura, T., Feng, C.Y., Ismail, A.F., 2016. Recent development on the effect of water/moisture on the performance of zeolite membrane and MMMs containing zeolite for gas separation; review. *RSC Adv.* 6, 42943–42961.

Kim, E., Lee, T., Kim, H., Jung, W.J., Han, D.Y., Baik, H., Choi, N., Choi, J., 2014. Chemical vapor deposition on chabazite (CHA) zeolite membranes for effective post-combustion CO₂ capture. *Environ. Sci. Technol.* 48, 14828–14836.

Koc, R., Kazantzis, N.K., Ma, Y.H., 2014. Membrane technology embedded into IGCC plants with CO₂ capture: An economic performance evaluation under uncertainty. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 26, 22–38.

Kosinov, N., Auffret, C., Borghuis, G.J., Sripathi, V.G.P., Hensen, E.J.M., 2015. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. *J. Memb. Sci.* 48, 140–145.

Kotowicz, J., Chmielniak, T., Janusz-Szymańska, K., 2010. The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant. *Energy*. 421, 299–310.

Lababidi, H., Al-Enezi, G.A., Ettouney, H.M., 1996. Optimization of module configuration in membrane gas separation. *J. Memb. Sci.* 112, 185–197.

Lasseuguette, E., Carta, M., Brandani, S., Ferrari, M.C., 2016. Effect of humidity and flue gas impurities on CO₂ permeation of a polymer of intrinsic microporosity for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 50, 93–99.

Lasseuguette, E., Rouch, J.C., Remigy, J.C., 2013. Hollow-fiber coating: Application to preparation of composite hollow-fiber membrane for gas separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13146–13158.

Lau, C.H., Nguyen, P.T., Hill, M.R., Thornton, A.W., Konstas, K., Doherty, C.M., Mulder, R.J., Bourgeois, L., Liu, A.C.Y., Sprouster, D.J., Sullivan, J.P., Bastow, T.J., Hill, A.J., Gin, D.L., Noble, R.D., 2014. Ending aging in super glassy polymer membranes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53, 5322–5326.

Lee, J.S., Madden, W., Koros, W.J., 2010. Antiplasticization and plasticization of Matrimid(R) asymmetric hollow fiber membranes. Part A. Experimental. *J. Memb. Sci.* 350, 232–241.

Li, Y., Guan, H.M., Chung, T.S., Kulprathipanja, S., 2006. Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* 275, 17–28.

Li, Y., Krantz, W.B., Chung, T.S., 2007. A novel primer to prevent nanoparticle agglomeration in mixed matrix membranes. *AIChE J.* 53, 2470–2475.

Lin, H., He, Z., Sun, Z., Vu, J., Ng, A., Mohammed, M., Kniep, J., Merkel, T.C., Wu, T., Lambrecht, R.C., 2014. CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture – Part I: Membrane development. *J. Memb. Sci.* 457, 149–161.

Lin, R., Ge, L., Diao, H., Rudolph, V., Zhu, Z., 2016. Ionic liquids as the MOFs/polymer interfacial binder for efficient membrane separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 32041–32049.

Liu, L., Sanders, E.S., Johnson, J.R., Karvan, O., Kulkarni, S., Hasse, D.J., Koros, W.J., 2013. Influence of membrane skin morphology on CO₂/N₂ separation at sub-ambient temperatures. *J. Memb. Sci.* 446, 433–439.

Lock, S.S.M., Lau, K.K., Ahmad, F., Shariff, A.M., 2015. Modeling, simulation and economic analysis of CO₂ capture from natural gas using cocurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane. *Int. J. Greenh. Gas Contr.* 36, 114–134.

Lozinska, M.M., Mowat, J.P.S., Wright, P.A., Thompson, S.P., Jorda, J.L., Palomino, M., Valencia, S., Rey, F., 2014. Cation gating and relocation during the highly selective “trapdoor” adsorption of CO₂ on univalent cation forms of zeolite Rho. *Chem. Mater.* 26, 2052–2061.

Madaeni, S.S., Mohammadi, M., Badieh, S., Vatanpour, V., 2013. Effect of Coating Method on Gas Separation by PDMS/PES Membrane. *Polym. Eng. Sci.* 47, 21–25.

Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., Koros, W.J., 2002. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 881–890.

Merkel, T., Gupta, R., Turk, B., Freeman, B., 2001. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures. *J. Memb. Sci.* 191, 85–94.

Merkel, T.C., Lin, H., Wei, X., Baker, R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J. Memb. Sci.* 359, 126–139.

Minelli, M., Coochi, G., Ansaloni, L., Giacinti Baschetti, M., De Angelis, M.G., Doghieri, F., 2013. Vapor and liquid sorption in matrimid polyimide: Experimental characterization and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 8936–8945.

Minelli, M., Giacinti Baschetti, M., Doghieri, F., Ankerfors, M., Lindström, T., Siró, I., Plackett, D., 2010. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. *J. Memb. Sci.* 358, 67–75.

Minelli, M., Sarti, G.C., 2013. Permeability and diffusivity of CO₂ in glassy polymers with and without plasticization. *J. Memb. Sci.* 435, 176–185.

Minelli, M., Sarti, G.C., 2015. Gas permeability in glassy polymers: A thermodynamic approach. *Fluid Phase Equilib.* 424, 44–51.

Minelli, M., Sarti, G.C., 2017. Elementary prediction of gas permeability in glassy polymers. *J. Memb. Sci.* 521, 73–83.

Mizumoto, T., Masuda, T., Higashimura, T., 1993. Polymerization of [o-(trimethylgermyl)phenyl] acetylene and polymer characterization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 31, 2555–2561.

Moore, T.T., Koros, W.J., 2005. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *J. Mol. Struct.* 739, 87–98.

Moore, T.T., Koros, W.J., 2007. Gas sorption in polymers, molecular sieves, and mixed matrix membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 4053–4059.

Moore, T.T., Mahajan, R., Vu, D.Q., Koros, W.J., 2004. Hybrid Membrane Materials Comprising Organic Polymers with Rigid Dispersed Phases. *AIChE J.* 50, 311–321.

Murad Chowdhury, M.H., Feng, X., Douglas, P., Croiset, E., 2005. A new numerical approach for a detailed multicomponent gas separation membrane model and AspenPlus simulation. *Chem. Eng. Technol.* 28, 773–782.

Nagai, K., Kanehashi, S., Tabei, S., Nakagawa, T., 2005. Nitrogen permeability and carbon dioxide solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-based binary substituted polyacetylene blends. *J. Memb. Sci.* 251, 101–110.

Nagai, K., Masuda, T., Nakagawa, T., Freeman, B.D., Pinnau, I., 2001. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions. *Prog. Polym. Sci.* 26, 721–798.

Nasir, R., Mukhtar, H., Man, Z., Mohshim, D.F., 2013. Material Advancements in Fabrication of Mixed–Matrix Membranes. *Chem. Eng. Technol.* 36, 717–727.

Nguyen, P.T., Lasseguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J.C., Roizard, D., Favre, E., 2011. A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture. *J. Memb. Sci.* 377, 261–272.

Okamoto, K., Kita, H., Horii, K., 2001. Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single-Gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 163–175.

Olivieri, L., Tena, A., De Angelis, M.G., Hernández Giménez, A., Lozano, A.E., Sarti, G.C., 2016. The effect of humidity on the CO₂/N₂ separation performance of copolymers based on hard polyimide segments and soft polyether chains: Experimental and modeling. *Green Energy Environ.* 1, 201–210.

Ozturk, B., Demirciyeva, F., 2013. Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes. *Chem. Eng. J.* 222, 209–217.

Palomino, M., Corma, A., Jorda, J.L., Rey, F., Valencia, S., 2012. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification. *Chem. Commun.* 48, 215–217.

Palomino, M., Corma, A., Rey, F., Valencia, S., 2010. New insights on CO₂-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs. *Langmuir.* 26, 1910–1917.

Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z., 2011. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun.* 47, 2071–2073.

Park, J., Paul, D.R., 1997. Correlation and Prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *J. Memb. Sci.* 125, 23–39.

Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., 2007. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 8^a ed, 2400 pp. Society. Nueva York. Editorial: McGraw-Hill Professional.

Pinnau, I., Toy, L.G., 1996. Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *J. Memb. Sci.* 116, 199–209.

Qi, R., Henson, M.A., 2000. Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming. *Comput. Chem. Eng.* 24, 2719–2737.

Qiu, J., Zheng, J.M., Peinemann, K.V., 2006. Gas transport properties in a novel poly(trimethylsilylpropyne) composite membrane with nanosized organic filler trimethylsilylglucose. *Macromolecules.* 39, 4093–4100.

Qiu, J.J., Liu, C.M., Hu, F., Guo, X.D., Zheng, Q. X., 2006b. Synthesis of unsaturated polyposphoester as a potential injectable tissue engineering scaffold materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3095–3101.

Ren, X., Nishimoto, K., Kanezashi, M., Nagasawa, H., Yoshioka, T., Tsuru, T., 2014. CO₂ permeation through hybrid organosilica membranes in the presence of water vapor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 6113–6120.

Rezakazemi, M., Ebadi Amooghin, A., Montazer-Rahmati, M.M., Ismail, A.F., Matsuura, T., 2014. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Prog. Polym. Sci.* 39, 817–861.

Robeson, L.M., 2008. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* 320, 390–400.

Rowe, B.W., Freeman, B.D., Paul, D.R., 2009. Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. *Polymer*. 50, 5565–5575.

Rowe, B.W., Robeson, L.M., Freeman, B.D., Paul, D.R., 2010. Influence of temperature on the upper bound: Theoretical considerations and comparison with experimental results. *J. Memb. Sci.* 360, 58–69.

Santos, E., Albo, J., Irabien, A., 2014. Acetate based Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature. *J. Memb. Sci.* 452, 277–283.

Santos, E., Rodríguez-Fernández, E., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á., 2016. Hybrid ionic liquid-chitosan membranes for CO₂ separation: Mechanical and thermal behaviour. *Int. J. Chem. React. Eng.* 14, 713–718.

Scholes, C.A., Bacus, J., Chen, G.Q., Tao, W.X., Li, G., Qader, A., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2012. Pilot plant performance of rubbery polymeric membranes for carbon dioxide separation from syngas. *J. Memb. Sci.* 389, 470–477.

Scholes, C.A., Jin, J., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2015. Competitive permeation of gas and water vapour in high free volume polymeric membranes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53, 719–728.

Scholz, M., Alders, M., Lohaus, T., Wessling, M., 2015. Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes. *J. Memb. Sci.* 474, 1–10.

Sebastián, V., Kumakiri, I., Bredesen, R., Menéndez, M., 2007. Zeolite membrane for CO₂ removal: Operating at high pressure. *J. Memb. Sci.* 292, 92–97.

Şen, D., Kalipçılar, H., Yılmaz, L., 2007. Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. *J. Memb. Sci.* 303, 194–203.

Seoane, B., 2014. Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases. Coronas, J., Téllez, C., directores. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza.

Shen, Y., Lua, A.C., 2013. Theoretical and experimental studies on the gas transport properties of mixed matrix membranes based on polyvinylidene fluoride. *AIChE J.* 59, 4715–4726.

Smith, S.J.D., Lau, C.H., Mardel, J.I., Kitchin, M., Konstas, K., Ladewig, B.P., Hill, M.R., 2016. Physical aging in glassy mixed matrix membranes; tuning particle interaction for mechanically robust nanocomposite films. *J. Mater. Chem. A*. 4, 10627–10634.

Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., de la Iglesia, Ó., Téllez, C., Coronas, J., 2015. Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chem. Eng. Sci.* 124, 37–44.

Sridhar, S., Smitha, B., Mayor, S., Prathab, B., Aminabhavi, T.M., 2007. Gas permeation properties of polyamide membrane prepared by interfacial polymerization. *J. Mater. Sci.* 42, 9392–9401.

Thundiyil, M.J., Koros, W.J., 1997. Mathematical modeling of gas separation permeators –for radial crossflow, countercurrent, and cocurrent hollow fiber membrane modules. *J. Membr. Sci.* 125, 275–291.

Tsvigu, C., Pavesi, E., De Angelis, M.G., Giacinti Baschetti, M., 2015. Effect of relative humidity and temperature on the gas transport properties of 6FDA-6FpDA polyimide: Experimental study and modelling. *J. Memb. Sci.* 485, 60–68.

Van Der Sluus, J.P., Hendriks, C.A., Blok, K., 1992. Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases. *Energy Convers. Mngmnt.* 33, 429–436.

Varela-Guerrero, V., Yoo, Y., McCarthy, M.C., Jeong, H., 2010. HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth. *J. Mater. Chem.* 20, 3938-3943.

Veríssimo, S., Peinemann, K.-V., Bordado, J., 2005. Thin-film composite hollow fiber membranes: An optimized manufacturing method. *J. Memb. Sci.* 264, 48–55.

Visser, T., Koops, G.H., Wessling, M., 2005. On the subtle balance between competitive sorption and plasticization effects in asymmetric hollow fiber gas separation membranes. *J. Memb. Sci.* 252, 265–277.

Vopička, O., De Angelis, M.G., Sarti, G.C., 2013. Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: I. CO₂/CH₄ and n-C₄/CH₄ mixtures sorption in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP). *J. Memb. Sci.* 449, 97–108.

Vrentas, J.S., Duda, J.L., Ling, H.C., 1989. Free-volume equations for polymer–penetrant diffusion. *J. Memb. Sci.* 40, 101–107.

Wang, H., Liu, Y., Li, M., Huang, H., Xu, H.M., Hong, R.J., Shen, H., 2010. Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 4, 1166–1169.

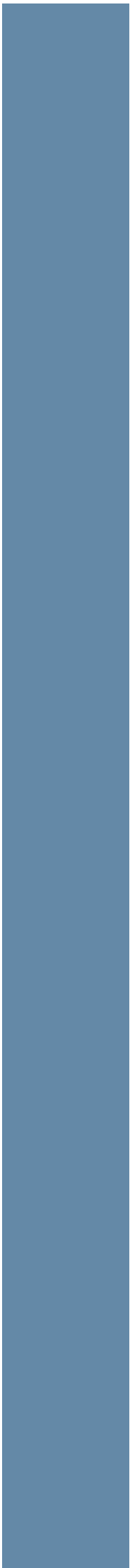
Wang, J., Zheng, X., Wu, H., Zheng, B., Jiang, Z., Hao, X., Wang, B., 2008. Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* 178, 9–19.

- Wijmans, J.G., Baker, R.W., 1995. The solution–diffusion model: a review. *J. Memb. Sci.* 107, 1–21.
- Woo, K.T., Lee, J., Dong, G., Kim, J.S., Do, Y.S., Hung, W.S., Lee, K.R., Barbieri, G., Drioli, E., Lee, Y.M., 2015. Fabrication of thermally rearranged (TR) polybenzoxazole hollow fiber membranes with superior CO₂/N₂ separation performance. *J. Memb. Sci.* 490, 129–138.
- Woo, M., Choi, J., Tsapatsis, M., 2008. Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/MFI composite membranes for butane separations. *Micropor. Mesopor. Mater.* 110, 330–338.
- Xie, H., Zhang, S., Li, S., 2006. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂. *Green Chem.* 8, 630–633.
- Yanagida, R.Y., Amaro, A.A., Seff, K., 1973. Redetermination of the crystal structure of dehydrated zeolite 4A. *J. Phys. Chem.* 77, 805–809.
- Yave, W., Peinemann, K.V., Shishatskiy, S., Khotimskiy, V., Chirkova, M., Matson, S., Litvinova, E., Lecerf, N., 2007. Synthesis, characterization, and membrane properties of poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) and its nanocomposite with TiO₂. *Macromolecules.* 40, 8991–8998.
- Zhai, H., Rubin, E.S., 2013. Techno-economic assessment of polymer membrane systems for postcombustion carbon capture at coal-fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3006–3014.
- Zhang, C., Zhang, K., Xu, L., Labreche, Y., Kraftschik, B., Koros, W.J., 2014. Highly scalable ZIF-based mixed-matrix hollow fiber membranes for advanced hydrocarbon separations. *AIChE J.* 60, 2625–2635.
- Zhang, Y., Feng, X., Yuan, S., Zhou, J., Wang, B., 2016. Challenges and recent advances in MOF-polymer composite membranes for gas separation. *Inorg. Chem. Front.* 3, 896–909.
- Zhao, L., Riensche, E., Blum, L., Stolten, D., 2010. Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses. *J. Memb. Sci.* 359, 160–172.
- Zhao, L., Riensche, E., Weber, M., Stolten, D., 2012. Cascaded Membrane Processes for Post-Combustion CO₂ Capture. *Chem. Eng. Technol.* 35, 489–496.
- Zhu Ryberg, Y.Z., Edlund, U., Albertsson, A.C., 2011. Conceptual approach to renewable barrier film design based on wood hydrolysate. *Biomacromol.* 12, 1355–1362.

Zulhairun, A.K., Fachrurrazi, Z.G., Nur Izwanne, M., Ismail, A.F., 2015. Asymmetric hollow fiber membrane coated with polydimethylsiloxane-metal organic framework hybrid layer for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* 146, 85–93.

3. Conclusiones

Conclusions



CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES

3.1. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la presente tesis doctoral han sido difundidas a través de comunicaciones presentadas en congresos nacionales e internacionales y revistas científicas. Las publicaciones en revistas científicas incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition* (JCR) se listan a continuación indicando el índice de impacto en 2016, así como la posición de la revista dentro de su correspondiente categoría, disponibles en la plataforma *ISI Web of Knowledge*. El listado completo de comunicaciones en congresos y otras publicaciones se detalla en los anexos A.1 y A.2.

1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chem. Eng. Technol.* 38, 4, 658 – 666. Índice de impacto: 2,051. Posición en el área de Ingeniería Química: 52/135 (cuartil: Q2).
2. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. *Sep. Purif. Technol.* 157, 102 – 111. Índice de impacto: 3,359. Posición en el área de Ingeniería Química: 21/135 (cuartil: Q1).
3. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Adv.* 5, 102350 – 102361. Índice de impacto: 3,108. Posición en el área de Química multidisciplinar: 49/166 (cuartil: Q2).
4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberria-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. 2017. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed- Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. *Chem. Eng. Technol.* 40, 5, 997 – 1007. Índice de impacto: 2,051. Posición en el área de Ingeniería Química: 52/135 (cuartil: Q2).
5. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2017. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. *Sep. Purif. Technol.* 188, 197 – 205. Índice de impacto: 3,359. Posición en el área de Ingeniería Química: 21/135 (cuartil: Q1).
6. Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M.G., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of Zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes. *RSC Adv.* 8, 3536-3546. Índice de impacto: 3,108. Posición en el área de Química multidisciplinar: 49/166 (cuartil: Q2).

Las **principales conclusiones** extraídas del conjunto de esta tesis doctoral son las siguientes:

Respecto a la preparación y caracterización de membranas selectivas al CO₂:

- Se han sintetizado membranas mixtas (MMM) no soportadas a partir de dos polímeros altamente permeables, el PTMSP, con un elevado volumen libre y el quitosano (CS), procedente de fuentes renovables, mediante la introducción de zeolitas de tamaño de poro pequeño, estudiando la variación de la relación Si/Al ($1 - \infty$), y la topología en el primer caso (LTA, Rho, CHA), y un líquido iónico (LI) con alta afinidad por el CO₂ [emim][Ac], y MOF nanoporosos compatibles (HKUST-1, ZIF-8) en el segundo caso, dando lugar a MMM de tres componentes (3MMM).
- Las MMM de zeolita/PTMSP mantienen la resistencia térmica de las membranas de PTMSP puro y las 3MMM de MOF/LI-CS superan ligeramente la resistencia térmica de las membranas híbridas LI-CS, lo que destaca el potencial uso de estas membranas en operaciones de separación de gases a temperaturas de hasta 343 K.
- La selectividad de las MMM de LTA1/PTMSP aumenta con el contenido de zeolita LTA1 y la temperatura, sobre todo al 20% (m/m) de carga. Para la MMM CHA/PTMSP la mejor permselectividad se obtiene a un valor de carga inferior, 10% (m/m) y en el caso de la MMM ITQ-29/PTMSP, el valor óptimo es 5 % (m/m) porque a altas cargas el comportamiento empeora respecto del PTMSP por una mala interacción entre los componentes.
- Para las 3MMM, las que han presentado mejor permeabilidad y selectividad son las membranas de 10% (m/m) ZIF-8/LI-CS y 5% (m/m) HKUST-1/LI-CS.

1. Conclusión: El valor óptimo de carga en las MMM investigadas depende de la compatibilidad de los componentes.

En cuanto al estudio del cambio de geometría en la separación de CO₂:

- Se ha estudiado el efecto del cambio de geometría de membranas planas a membranas compuestas de fibras huecas (CFH). Para ello, se han preparado MMM compuestas planas y de fibras huecas recubriendo soportes porosos compatibles con los materiales más permeables y selectivos en forma de membranas no soportadas. Se ha estudiado el número de recubrimientos necesarios, teniendo en cuenta la concentración y viscosidad de la disolución híbrida para conseguir una metodología de preparación reproducible.
- El espesor de la capa selectiva de las membranas compuestas de LI-CS y HKUST-1/LI-CS se redujo un 97% de geometría plana a la de FH, mientras que el de las membranas puras de PTMSP y el de las MMM LTA1/PTMSP se redujo un 90% y un 85% de geometría

plana a FH, respectivamente. Esto ha dado lugar a un importante aumento de la permeación de CO₂, mientras que la selectividad de las MMM compuestas de LI-CS y HKUST-1/LI-CS se ha mantenido incluso al aumentar la temperatura.

- El efecto de la temperatura en la separación de CO₂/N₂ es similar en todas las geometrías y configuraciones para un mismo material selectivo.

2. Conclusión: Es posible transferir las propiedades de geometría plana a FH y aunque la selectividad de las membranas en esta tesis aún ha resultado baja para que sean empleadas en separación de CO₂ en procesos de post-combustión, la alta estabilidad térmica, la facilidad del método de fabricación y su reproducibilidad, pueden ofrecer potencial para estas membranas en la absorción y desorción de CO₂ a elevadas temperaturas.

Respecto al estudio de la integración de nuevas membranas en la separación de CO₂/N₂ con uno y dos módulos de membrana en serie:

- Se ha llevado a cabo la evaluación experimental de la separación CO₂/N₂ mediante un sistema de dos etapas de membrana con un material de MMM diferente en cada etapa. Para la etapa 1, se ha empleado una membrana de alta permeabilidad (>1000 Barrer) y temperatura ambiente, mientras que para la etapa 2, se ha seleccionado una membrana de alta selectividad (40 – 50) y permeabilidad (10000 Barrer), así como resistencia térmica (hasta 343 K).
- Se ha desarrollado un modelo matemático sencillo que describe el proceso de separación de CO₂/N₂ que valida los resultados experimentales aceptablemente. Se ha utilizado este modelo para realizar un análisis de sensibilidad, estimando que el área total de membrana necesaria para conseguir una eficacia de recuperación de CO₂ del 70% con una pureza de CO₂ en el permeado del 90% da lugar a valores del orden de 80 – 760 cm².

3. Conclusión: Estos resultados de separación de CO₂ mediante módulos en serie trabajando en diferentes condiciones confirman la posibilidad del desarrollo y escalado de nuevos materiales de membrana selectivos de CO₂ y su integración en procesos de captura de CO₂.

Respecto al estudio de la influencia del vapor de agua en las membranas para la separación de CO₂:

- Se ha analizado la influencia del vapor de agua en la permeabilidad de CO₂ y N₂ en el rango de humedad relativa (H.R.) 0 – 75 % en las MMM LTA1/PTMSP y en las membranas puras de PTMSP, como referencia. Con un contenido de H.R. del 50%, la permeabilidad

tanto de CO₂ como de N₂ de las membranas de PTMSP disminuye, mientras que la permeabilidad de CO₂ a través de las MMM de LTA1/PTMSP aumenta respecto al valor en condiciones secas y la del N₂ disminuye. Por tanto, la selectividad de las MMM LTA1/PTMSP se mejora en presencia de H.R. en la corriente de gas.

- La permeabilidad de los gases en presencia de vapor de agua se ha ajustado con un modelo basado en la teoría del volumen libre para la difusividad y un modelo termodinámico basado en NELF para la solubilidad, con dos parámetros ajustables, teniendo en cuenta la humedad en la solubilidad y difusividad, dentro de un error del orden de 6 – 12%
- Se han llevado a cabo experimentos de separación de mezclas de CO₂/N₂ bajo condiciones de humedad relativa del 50% en membranas compuestas de estos materiales en FH y los resultados experimentales se han validado con el modelo matemático desarrollado previamente en esta tesis, incorporando la influencia del soporte y la humedad. Las predicciones del modelo ajustan aceptablemente los resultados experimentales.

4. Conclusión: La permselectividad de las MMM LTA1/PTMSP aumenta con el vapor de agua, hasta un 50% de H.R. debido al carácter hidrófilo de la zeolita, lo que incrementa el potencial de este tipo de membranas en separación de corrientes húmedas.

3.2. Trabajo futuro

En relación con los resultados de la presente tesis doctoral, se consideran relevantes las siguientes líneas para el progreso científico-técnico futuro:

- Estudio de la estabilidad a largo plazo de las membranas para analizar si las propiedades de permeabilidad y selectividad de las membranas se mantienen bajo periodos largos de operación.
- Introducción de más fibras huecas en los módulos para aumentar el área efectiva de membrana y la influencia del empaquetamiento en la separación de CO₂ y así posibilitar el escalado del diseño del módulo.
- Estudio del efecto de otras impurezas presentes en los gases de combustión en el transporte de gases de las membranas mediante medidas de separación de mezclas multicomponente.
- Análisis económico y ambiental del proceso de captura de CO₂ con membranas, teniendo en cuenta la selección del material de membrana óptimo para el mismo.

CHAPTER 3. CONCLUSIONS

3.1. Conclusions

The conclusions obtained during this PhD thesis have been disseminated in several communications presented in national and international conferences and scientific papers in journals. The publications in scientific journals included in the Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR) are listed below, showing the impact factor in 2016 and the position of the journal in its category, both available at the ISI Web of Knowledge. The complete list of communications in conferences and other publications is detailed in the annexes A.1 and A.2.

1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chem. Eng. Technol.* 38, 4, 658 – 666. Impact factor: 2.051. Position in the category of Chemical Engineering: 52/135 (quartile: Q2).
2. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. *Sep. Purif. Technol.* 157, 102 – 111. Impact factor: 3.359. Position in the category of Chemical Engineering: 21/135 (quartile: Q1).
3. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *RSC Adv.* 5, 102350 – 102361. Impact factor: 3.108. Position in the category of Multidisciplinary Chemistry: 49/166 (quartile: Q2).
4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. 2017. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed- Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. *Chem. Eng. Technol.* 40, 5, 997 – 1007. Impact factor: 2.051. Position in the category of Chemical Engineering: 52/135 (quartile: Q2).
5. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2017. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. *Sep. Purif. Technol.* 188, 197 – 205. Impact factor: 3.359. Position in the category of Chemical Engineering: 21/135 (quartile: Q2).
6. Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M.G., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of Zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes. *RSC Adv.* 8, 3536-3546. Impact factor: 3.108. Position in the category of Multidisciplinary Chemistry: 49/166 (quartile: Q2).

The **main conclusions** derived from this work are:

Regarding the preparation and characterization of CO₂ selective membranes:

- Self-standing mixed matrix membranes (MMM) have been synthesized from two highly permeable polymers, high-free-volume PTMSP and chitosan biopolymer (CS), by introducing small amounts of small-pore zeolites with different Si/Al ratio ($1 - \infty$) and topology (LTA, Rho, CHA) in the first polymer, and a ionic liquid (LI) with high CO₂ affinity [emim][Ac], and compatible nanoporous MOF (HKUST-1, ZIF-8) in the second case, leading to MMM of three components (3MMM).
- Zeolite/PTMSP MMM maintain the thermal resistance of pure PTMSP and MOF/LI-CS 3MMM improved slightly the thermal resistance of hybrid LI-CS membranes. This highlights the potential use of these membranes in gas separation applications at temperature up to 343 K.
- The selectivity of LTA1/PTMSP MMM increases with the filler loading of zeolite LTA1 and temperature, especially at 20 wt.% of zeolite content. For MMM CHA/PTMSP the best permselectivity is obtained at a lower zeolite loading, 10 wt.%, and in the case of the zeolite with Si/Al= ∞ , ITQ-29, the optimum filler loading is 5 wt.%, because at higher values the MMM performance is worse than that of PTMSP due to a lack of interaction between the components.
- The best permeability and selectivity has been achieved for ZIF-8/LI-CS and HKUST-1/LI-CS, with 10 wt.% and 5 wt.% filler loading, respectively.

1. Conclusion: The optimum loading value in MMM depends on the compatibility between the components.

In terms of the study of the change of geometry in the CO₂ separation:

- The change of geometry of CO₂-permselective and thermally resistant MMM self-standing as coating layers on flat and hollow fiber (HF) polymer compatible supports has been studied. The number of coatings, concentration and viscosity of the hybrid solution have been taken into account in order to obtain a reproducible preparation methodology.
- The thicknesses of HKUST-1/LI-CS and LI-CS composite membranes were reduced down to 97% from flat to HF geometries. The selective layer thickness of pure PTMSP and LTA1/PTMSP composite MMM was reduced by 90% and 85% from flat to HF geometries, respectively. Whereas the selectivity of the LI-CS and HKUST/LI-CS composite 3MMM has been maintained, even at higher temperature.

- The effect of temperature on the CO₂/N₂ separation was similar for all the geometries and configurations studied for a same selective membrane material.

2. Conclusion: Transferring the properties from flat to HF geometry is possible when there is good compatibility. Although the selectivity is still low to be alternative CO₂-selective membranes in post-combustion processes, the high thermal stability and the ease reproducibility of the manufacture of these novel composite MMM give scope of the potential in the CO₂ absorption and desorption at high temperatures.

Regarding the study of the integration of new membranes in CO₂/N₂ separation with one and two membrane modules in series:

- The experimental evaluation of the binary CO₂/N₂ separation performance using a two-stage membrane system with a different MMM material in each stage has been carried out. A highly permeable membrane (>1000 Barrer) has been selected for stage 1 and a highly selective (40 – 50), permeable (10000 Barrer) and thermally resistant (up to 343 K) membrane has been chosen for stage 2.
- The experimental data obtained agree well with a simple mathematical model that describes the separation process. Using this model, a sensitivity analysis has been carried out and the total area required to attain a 90% purity and 70% removal efficiency has been estimated giving values between 80 – 760 cm².

3. Conclusion: These CO₂ separation results by membranes in series working at different conditions remark the possibility of the development and scalability of new CO₂ selective membrane materials and their integration in CO₂ capture processes.

Regarding the study of the water vapor influence in the MMM for CO₂ separation:

- The water vapor effect on the N₂ and CO₂ gas permeability of LTA1/PTMSP MMM has been investigated, in the relative humidity (R.H.) range 0 – 75 %, and compared with that of pure PTMSP membranes. At a 50% R.H. the N₂ and CO₂ gas permeability decreases for pristine PTMSP membranes, while the CO₂ permeability through LTA1/PTMSP MMM increases with respect to the dry value. In consequence, the selectivity of LTA1/PTMSP MMM is enhanced with R.H. in the gas stream.
- The permeability of gases in the presence of water vapor has been adjusted with a model based on the free volume theory for diffusion, and a thermodynamic model based on NELF for sorption, with two adjustable parameters considering the humidity in the solubility and diffusivity with an error between 6 – 12%.

- CO₂/N₂ separation mixture experiments of CFH membranes have been carried out under a R.H. of 50%. The experimental results have been validated with the previously developed mathematical model by incorporating the influence of the support and the humidity. The model predictions agree with the experimental data acceptably.

4. Conclusion: The CO₂/N₂ permselectivity of the LTA1/PTMSP MMM increases with water vapor up to 50% R.H. and this is attributed to the hydrophilic character of the zeolite. This gives scope for the potential of this kind of membranes in humid gas separation processes.

3.2. Further work

Based on the results reported in this PhD thesis, the following relevant lines are considered for the future scientific-technical progress:

- The study of the long-term stability of the membranes to analyze whether the permeability and selectivity of the membranes are maintained under long-term operation.
- Introducing a higher number of hollow fibers in the hollow fiber module to increase the effective membrane area and the influence of the packing and thus facilitate the scaling and design of membrane module fabrication.
- The study of the effect of the impurities in flue gases in the gas transport properties of the membranes by multicomponent mixtures separation experiments.
- Economic and environmental analyses of the membrane module fabrication for CO₂ capture processes.

4. Artículos científicos

Scientific articles

4.1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. Chem. Eng. Technol. 38, 4, 658 – 666.

Resumen

Se han preparado membranas de matriz mixta (MMM) a partir de poly(1-trimethylsilyl-1-propino) (PTMSP) como matriz polimérica y zeolitas de tamaño de poro pequeño y topología LTA con relaciones Si/Al de 1 (zeolita A comercial) a ∞ (ITQ-29) como fase dispersa, mediante el método *solution casting*. La estabilidad térmica de las MMM es tan alta como la de las membranas puras de PTMSP. Además, la alta permeabilidad se mantuvo incluso al aumentar la temperatura. La permselectividad de la separación CO₂/N₂ de las MMM con zeolita A (relación Si/Al baja) fue mayor que la de las membranas con la zeolita de pura sílice (ITQ-29), observándose así el efecto de la relación Si/Al de las zeolitas en el comportamiento de las diferentes membranas. Se ajustó el comportamiento de las MMM sintetizadas al modelo de Maxwell modificado estimando el factor de inmovilización de la cadena, así como el espesor de la interfase en función de la temperatura, la relación Si/Al y la carga de la zeolita.

Original abstract

Mixed-matrix membranes (MMM) consisting of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) as continuous matrix and small-pore LTA-framework zeolites with Si/Al ratios from 1 (commercial zeolite A) to ∞ (ITQ-29) as dispersed phase were prepared by solution casting. The thermal stability of the MMM is as high as that of glassy PTMSP polymer, whose high permeability is maintained even at increasing temperature. The effect of the Si/Al ratio in the zeolite fillers on the membrane performance is observed by the increasing CO₂/N₂ permselectivity of low-Si/Al ratio zeolite A-based membranes, in comparison with pure silica ITQ-29. The performance of the LTA-type zeolite-PTMSP MMM was adjusted to the modified Maxwell model by estimating the chain immobilization factor and the interphase thickness as a function of temperature, Si/Al ratio, and zeolite loading.

Ana Fernández-Barquín¹
Clara Casado-Coterillo¹
Miguel Palomino²
Susana Valencia²
Angel Irabien¹

LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Universidad de Cantabria, Santander, Spain.

²Instituto de Tecnología Química, (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Valencia, Spain.

Mixed-matrix membranes (MMM) consisting of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) as continuous matrix and small-pore LTA-framework zeolites with Si/Al ratios from 1 (commercial zeolite A) to ∞ (ITQ-29) as dispersed phase were prepared by solution casting. The thermal stability of the MMM is as high as that of glassy PTMSP polymer, whose high permeability is maintained even at increasing temperature. The effect of the Si/Al ratio in the zeolite fillers on the membrane performance is observed by the increasing CO₂/N₂ permselectivity of low-Si/Al ratio zeolite A-based membranes, in comparison with pure silica ITQ-29. The performance of the LTA-type zeolite-PTMSP MMM was adjusted to the modified Maxwell model by estimating the chain immobilization factor and the interphase thickness as a function of temperature, Si/Al ratio, and zeolite loading.

Keywords: Gas separation, LTA, Mixed-matrix membranes, Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), Thermal stability

Received: October 30, 2014; *revised:* December 13, 2014; *accepted:* January 19, 2015

DOI: 10.1002/ceat.201400641

1 Introduction

Carbon dioxide emissions from fossil fuel combustion are a major contributor to climate change. One step toward reducing CO₂ emissions is to capture the CO₂ generated during combustion and to store it in a suitable place. This process of carbon capture and storage (CCS) has the potential to reduce future world emissions from energy generation by 20% [1] and carbon dioxide valorization is under development [2]. Post-combustion carbon capture appears to be the most amenable strategy for integration with existing coal-fired power plants. The key competing technologies for post-combustion carbon capture are absorption, adsorption, and membrane gas separation [3]. Membrane technology is a simple and energy-conservative separation method that has been much researched as an alternative to conventional processes.

Generally, thermal stability, durability, mechanical integrity at the operating conditions, productivity, and separation efficiency are criteria for selecting membrane materials. Membrane materials stable in the presence of water vapor at temperatures of up to 200 °C would be excellent candidates for post-combustion processes, but their integration in high-temperature separation processes in more efficient power generation systems is still a challenging task [4, 5].

Inorganic membranes, such as zeolite membranes, have been studied during the last decades due to the capacity of zeolite to discriminate between small molecules, as well as their high thermal and chemical stability. However, their application as membranes at industrial level is strongly limited due to manufacturing difficulties, reproducibility, and cost [6], and most researchers have focused on the basic characteristics of the novel materials and little is known about the applicability of the materials in processes at larger scales [7].

Polymers are the most advanced membrane materials in CO₂ separation processes. Although there are several commercial polymeric membranes, these so far have not been an alternative for CO₂ capture in large-scale power production. Two important reasons for this are, firstly, insufficient performance in terms of selectivity and flux, where polymeric membranes usually show a trade-off on their permeability and selectivity for a specific gas-pair mixture separation [8], and secondly, the lack of high-temperature stability because of their restricted mechanical, chemical, and thermal stability. Glassy polymer membranes show better thermal stability and mechanical properties, but they usually provide lower permeabilities than rubbery membranes [9].

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) has attracted much interest in the last 20 years because it has the highest known permeability of any polymer to gases and vapors, despite its glassy nature. This is attributed to the presence of alternating double bonds in the backbone and the bulky trimethylsilyl (Si(CH₃)₃) side group [10]. This permeability is probably related to its extremely large free volume (0.29) and a very low density (0.75 g cm⁻³), relative to that of other polymers

Correspondence: Clara Casado-Coterillo (casadoc@unican.es), Universidad de Cantabria, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Avda. Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain.

[11]. The stiff-chain, glassy structure accounts for the low chain mobility with a glass transition temperature greater than 250 °C [12], which makes it a promising material for high-temperature membrane separations.

However, the high permeability of PTMSP is coupled with low ideal selectivity (the ratio of the single gas permeabilities of two permeants) and decreases rather dramatically with time due to physical or chemical aging, leading to relaxation of the enormous levels of excess free volume, or due to oxidation of the double bonds in the chain backbone [12]. Many efforts have been directed to improve this in order to obtain robust and durable membranes: crosslinking [13], substitution of functional groups [11], blending [14], and mixed-matrix membranes (MMM) [15].

MMM are emerging to face the challenges in membrane technology. MMM combine the molecular sieving effect and catalytic properties of inorganic fillers and the processability of polymers to obtain a new material with improved mechanical and functional properties [16]. Material selection for both matrix and sieve phases is a key aspect in the development of MMM. The polymer matrix selection determines the minimum membrane performance, and the addition of properly selected molecular sieves can only improve the membrane selectivity in the absence of defects, mostly due to inadequate adhesion between polymers and inorganic particles [17]. Numerous attempts have been reported to incorporate inorganic particles into PTMSP matrices in order to improve the mechanical resistance and selectivity in gas separations, but only Woo et al. [15] used a zeolite, ZSM-5, to enhance the PTMSP performance in butane isomer separation. Zeolites are porous crystalline aluminosilicates composed of AlO_2 and SiO_2 tetrahedra; the Si/Al ratio can be varied in a wide range, and the incorporation of elements different from both aluminum and silicon is also possible. The adsorption capacity of zeolites is due to their regular and stable porous structure, the composition of extra-framework cations, and to the Si/Al ratio. This strongly influences in particular the uptake of CO_2 [18]. LTA-type zeolites have been shown to have good working capacities which can be modified according to the chosen process conditions [19].

A significant effort has been devoted to prepare membranes using zeolite A (LTA framework) as filler in rubbery polymers, such as polydimethylsiloxane (PDMS) [20, 21] or PEBAX [22], because the small molecular sieve size (0.4 nm) and shape-selective properties help increase the mechanical stability and selectivity of these polymers. The compatibility between the LTA filler and the polymer can be controlled by tuning up the Si/Al ratio to enhance the adhesion between the phases. The addition of zeolite A in glassy polymers such as polyethersulfone (PES) has also been largely studied [23], although in this case the MMM preparation involves complications such as the use of organic additives and priming in order to increase the adhesion between the zeolite and the polymer matrix [24]. Priming was not observed to have any influence on the membrane quality in the preparation of ITQ-29-polysulfone MMM, as much as other conditions such as the solvent type and the drying procedure [25].

In this work, small-pore LTA zeolites with Si/Al ratios of 1 and ∞ (ITQ-29) were selected to improve the PTMSP separation performance in CO_2/N_2 separation. The CO_2 and N_2 gas

permeation performance was evaluated at different temperatures and zeolite loadings, taking into account the thermal and mechanical stability. Membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray powder diffraction (XRD), and permeation of CO_2 and N_2 , and the transport properties were fitted to Maxwell-based models as a function of temperature and morphology.

2 Experimental

2.1 Membrane Preparation

Polymer and MMM were prepared by the solution casting method. In a typical synthesis, PTMSP (Gelest) was dried at 333 K to eliminate all humidity, before being dissolved in toluene to a 1.5-wt % polymer solution, for 24 h at 333 K. After that, the solution was filtered under vacuum to eliminate impurities. The selected volume was degassed in an ultrasound bath for 10 min before casting onto a glass plate. The films were allowed to dry slowly, covered by a petri dish at ambient conditions. Removal of the film from the glass substrate was carried out by washing with copious amounts of deionized water. Some membranes were measured as-made, and others were stored in liquid methanol and dried before the gas permeation experiments, in order to prevent physical aging. At last, membrane immersion in methanol for 5 min before the gas permeation tests was the method that prevailed to control physical aging and obtain reproducible permeation results.

For the MMM, the procedure was similar. The zeolites were dried at 373 K for several hours and then dispersed in the solvent for 2 h before adding the polymer solution. The nominal zeolite loading was varied in the range from 5 to 20 wt % to the PTMSP polymer ratio. The mixture was stirred for 24 h before continuing the procedure as for the PTMSP membranes.

The zeolites used as fillers in this work were commercial zeolite A, with Si/Al = 1 (molecular sieves 4 Å, Aldrich) and pure silica ITQ-29, prepared as reported in a previous work [25]. Both have an average particle size of 2.5 μm . The molecular structures of PTMSP and the LTA framework are shown in Fig. 1.

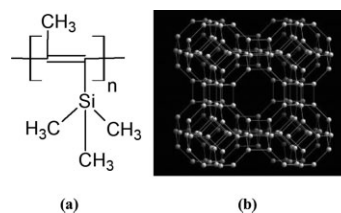


Figure 1. Structures of the PTMSP polymer (a) and the LTA framework (b) of the zeolites used in this work.

The membrane thickness was carefully measured using a digital micrometer (Mitutoyo digimatic micrometer, IP 65) with a precision up to 0.001 mm. Five points of the membrane effective area were measured and the average thickness and standard deviations were calculated therefrom. The dry weight

of the membranes was also measured before each set of experiments. The density of selected membrane samples of every composition was also measured after the whole set of permeation experiments, to monitor changes in density and check the absence of physical aging and the structural integrity of the membrane.

2.2 Membrane Characterization

The pure gas permeability was measured using the experimental setup in Fig. 2. It consists of a membrane module, connected, by means of a series of pneumatic controlled valves, to the feed and permeate sides. The membrane module is placed in a convection oven (Mettler, Germany). The permeation cell is composed of two parts pneumatically pressed onto each other on a Viton ring that seals the membrane. Basically, the membrane was placed in a stainless steel permeation cell, leading to an effective area of about 14.05 cm². Two transducers (Omega, UK) measured the pressure in the feed side and across the membrane during the whole experiment, in order to monitor the gas volume that passes through it.

Gas permeation tests were carried out in the temperature range of 298–363 K, feeding the single gases at 2–3 bar and evacuating the permeate to generate the pressure difference across the membrane. Gas permeation was tested in the following order: N₂ and CO₂, evacuating both the feed and the permeate side before each measurement, and checking the air tightness of the system. The same protocol was followed for pure polymer and MMM.

The gas permeation through dense polymeric membranes is described by the solution-diffusion model in three major steps: (i) adsorption of the gas onto the membrane surface, (ii) diffusion across the membrane thickness, and (iii) desorption from the permeate side.

$$P = DS \quad (1)$$

The permeability represents the amount of molecules that cross the membrane and is described by Eq. (1), where D ¹⁾ is the diffusion coefficient and S is the solubility coefficient. Diffusivity (D) is the measure of the amount of mobility of the molecules passing through the voids of the polymer. The solubility (S) is related to the number of dissolved molecules in the polymer. Thus, the permeability is given by the product of the diffusion coefficient, a kinetic factor, and the solubility coefficient, a

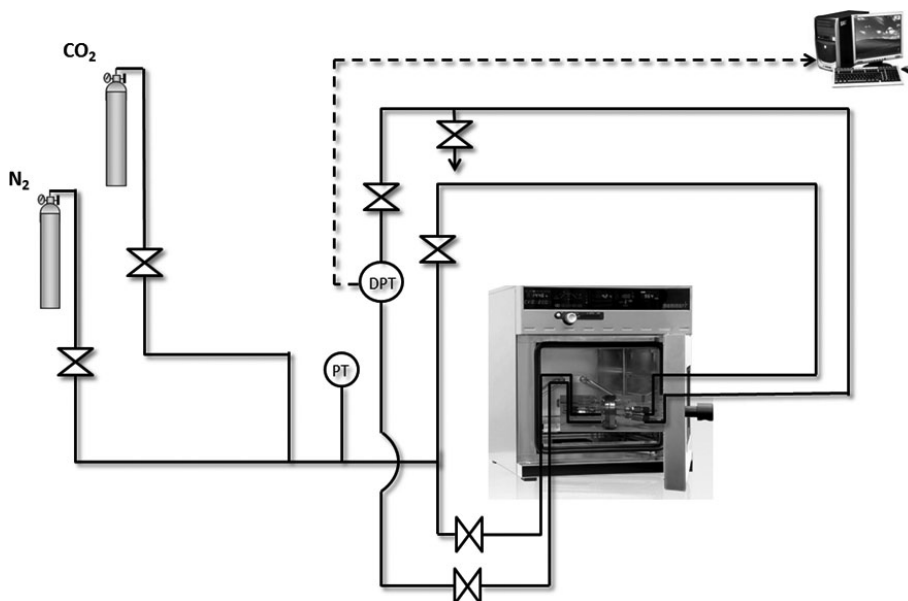


Figure 2. Experimental setup for the gas permeation measurements.

thermodynamic factor, both being influenced by the temperature.

Applying a mass balance to the membrane material, the following equation is achieved, where P_i is the permeability constant, δ is the membrane thickness, $p_{i,f}$ is the partial pressure of the gas i in the feed side and $p_{i,p}$ is the partial pressure of the gas i in the permeate side. The pure gas permeability was calculated from the feed and permeate pressures by Eq. (2) [26].

$$\ln \left| \frac{(p_{i,f} - p_{i,p})_0}{(p_{i,f} - p_{i,p})} \right| = \ln \left| \frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right| = \left(\frac{P}{\delta} \right) \beta_m t \quad (2)$$

where β_m is a geometric factor depending on the feed and permeate volume compartments and the effective membrane area, with a value of 81.04 m⁻¹ for the experimental system used in this work. Thus, the permeability can be calculated from the slope of the linear representation of Eq. (2) once steady state is reached.

The ideal selectivity is the ability to separate two molecules of a mixture (e.g., CO₂ and N₂, in this work); thus, it is an intrinsic property of the membrane material, which can be calculated from the ratio of the pure gas permeabilities, defined by Eq. (3).

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (3)$$

Therefore, the difference between permeabilities of different gases through the membrane is not only due to the diffusivity, but is also influenced by the physicochemical interactions of these gases with the membrane material, which determines the amount of gas flowing per unit volume (S). Membranes should present both high permeability and selectivity, because a high permeability will necessitate a smaller membrane area while a high selectivity provides a greater purity of gas at the exit.

1) List of symbols at the end of the paper.

The thermal resistance of the samples was studied by TGA. These analyses were performed using a DTG-60H thermobalance (Shimadzu, Japan) in air at a heating rate of 283 K min^{-1} up to 973 K . Samples of approximately $2\text{--}5 \text{ mg}$ were loaded into an alumina crucible and a reference pan was left empty during the experiment.

The crystalline structure of the samples was investigated by means of room temperature XRD. The patterns were collected on a Philips X'Pert PRO MPD diffractometer operating at 45 kV and 40 mA , equipped with a germanium Johansson monochromator that provides $\text{Cu K}\alpha 1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), and a PIXcel solid-angle detector, at a step of 0.05° .

The morphology and cross-sectional areas of selected membranes were observed by SEM, using Jeol JSM 5410 equipment, at the Universidad Politécnica de Valencia. Membrane samples were immersed in liquid nitrogen prior to being fractured and sputtered with gold before observation.

3 Results and Discussion

The TGA curves of the membranes are presented in Fig. 3. In the case of the membranes, thermal degradation starts at 573 K and remains low up to 623 K . The shape of the curves is very similar to that of the pure polymer because of the low zeolite/polymer concentration ratio. In general, the real zeolite loading of the membranes agrees with the nominal value and the thermal stability of the membranes is similar to that of the glassy

polymer PTMSP. The real loading of the zeolite was calculated from the TGA analyses as 7.06 ± 2.07 and $20.04 \pm 1.36 \text{ wt \%}$ for 5 and 20 wt % zeolite A-PTMSP MMM, respectively. In the case of ITQ-29-PTMSP MMM, the real zeolite loading is 11.8 ± 6.86 and $28.6 \pm 8.84 \text{ wt \%}$ for 5 and 20 wt % ITQ-29 MMM, respectively. This shows a greater dispersion of the pure silica ITQ-29 particles in the PTMSP matrix than for zeolite A. The TGA curves also indicate that the MMM are thermally stable up to 573 K , which accounts for the potential of these membrane materials in high-temperature separation processes.

The XRD patterns of the membranes are presented in Fig. 4. The characteristic reflections of zeolite A and ITQ-29 become stronger with increasing loading, thus revealing their presence in the polymer matrix. In general, the narrowness of an XRD peak with strong intensity indicates a crystalline nature, and if the diffraction peak is broader, then the polymer is amorphous in nature. The main high-intensity peaks in zeolite A are at diffraction angles of around 7° , 10° , 24° , and 27° . PTMSP is an amorphous polymer but, with increasing zeolite A loading, a slight shift of the broad band to higher angles is observed, derived from the interaction between zeolite and polymer occurring in the case of zeolite A. This does not occur in the case of ITQ-29, where there might be some changes in orientation because of the appearance of voids by the poor contact between the pure silica zeolite particles and the PTMSP polymer.

The interaction between the PTMSP and the zeolite particles depend on the Si/Al ratio. The smaller ITQ-29-PTMSP than zeolite A-PTMSP interaction is further observed by SEM in

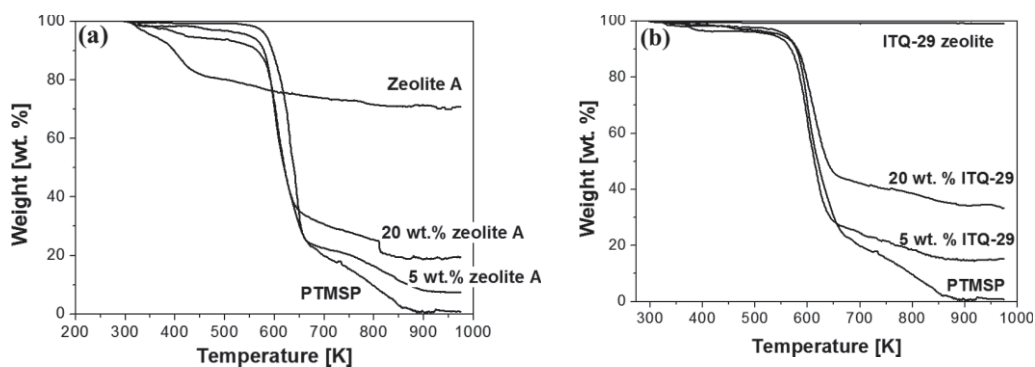


Figure 3. TGA of zeolite A-PTMSP (a) and ITQ-29-PTMSP (b) MMM.

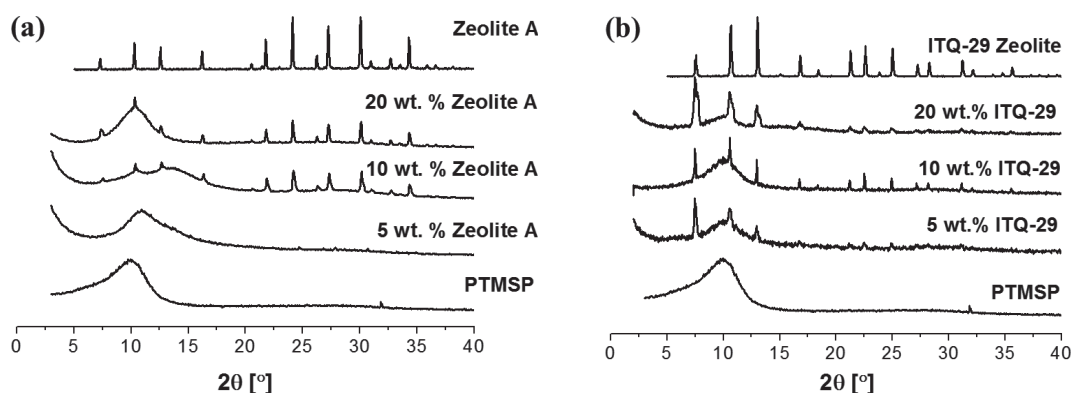


Figure 4. X-ray diffractograms of the zeolite A-PTMSP (a) and ITQ-29-PTMSP (b) MMM.

Fig. 5 d, e, where the good adhesion and dispersion at 5 wt % ITQ-29 loading disappears when the zeolite loading is increased, leading to voids and defects. Examples are highlighted by circles. The differences in zeolite composition lead to an asymmetric morphology in both types of membranes. On the one hand, in the ITQ-29-PTMSP MMM, the zeolite particles with higher density (1.42 g cm^{-3}) than that of the polymer (0.75 g cm^{-3}) accumulate at the bottom of the membrane, even more than observed for ITQ-29-polysulfone [25], because of the higher difference in densities when the polymer is PTMSP. The low adhesion and compatibility increase the number of voids and the performance of the MMM is deteriorated [27]. On the other hand, zeolite A particles also accumulate at higher loadings because of the difference in density compared to PTMSP ($1.53 \text{ vs. } 0.75 \text{ g cm}^{-3}$). In this case, two distinct layers appear, a top, almost pure, PTMSP layer and a bottom zeolite A layer, where the PTMSP acts as a binder. These membranes obtained values of CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity as high as 20,000 Barrer and 76, respectively, which proves the good adhesion/compatibility of the low-Si/Al ratio zeolite filler with this polymer.

The CO_2 permeability values and CO_2/N_2 selectivities of the zeolite A-PTMSP and ITQ-29-PTMSP membranes are plotted

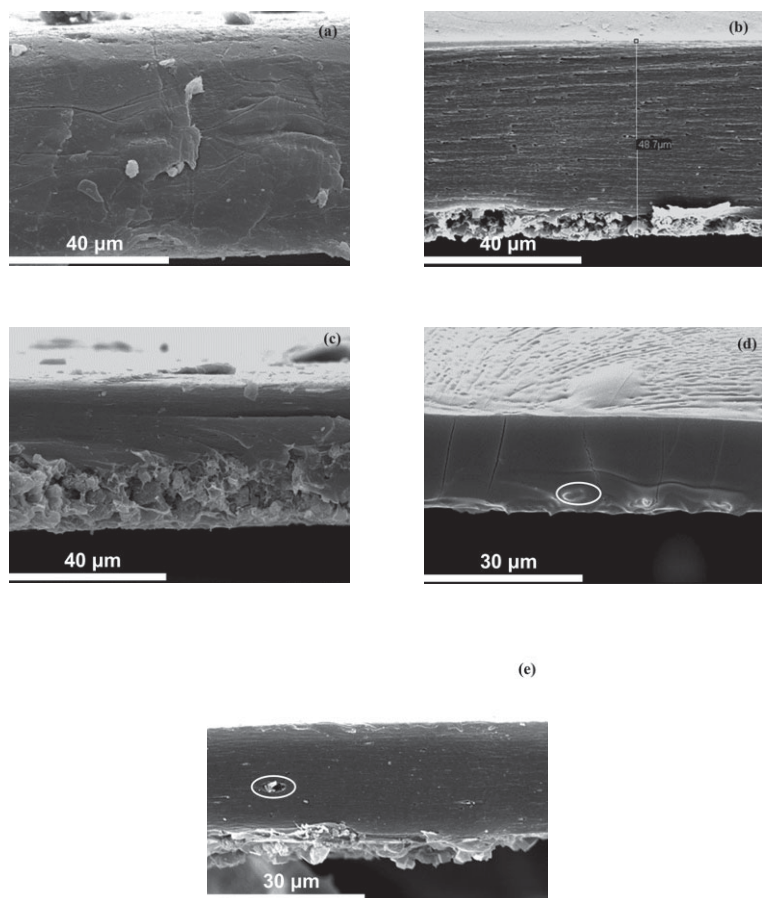


Figure 5. Cross-sectional morphologies of the MMM: (a) Pure PTMSP membrane, (b) 5 wt % zeolite A-PTMSP, (c) 20 wt % zeolite A-PTMSP, (d) 5 wt % ITQ-29-PTMSP, and (e) 20 wt % ITQ-29-PTMSP. The circles highlight the interaction and void thickness between the ITQ-29 particles and the polymer matrix.

in Fig. 6 as a function of the temperature. The permeability of pristine PTMSP membranes decreases with increasing temperature; because of the high free volume, the rigid and weakly molecular sieving structure is more prone to changes in solubility than diffusivity [28, 29]. The CO_2 permeability of the MMM also decreases with increasing temperature, although it reaches maximum values at 20 wt % zeolite A content. The selectivity of the MMM is higher than that of pure PTMSP membranes, especially for high zeolite A loadings, in the temperature range under study. However, the selectivity of the ITQ-29-PTMSP MMM decreases from 5 to 20 wt % zeolite loading, because of the appearance of voids caused by lower polymer-pure silica zeolite interaction. For this reason, we believe that the zeolite particles introduce a molecular sieving effect, leading to an increased selectivity at an optimal zeolite loading, which is also dependent on the interaction between the zeolite filler and the PTMSP matrix (and this in turn on the Si/Al composition of the zeolite) and independent of the temperature in the range studied in this work.

In the MMM prepared in this work, the influence of the temperature on the permeability changes from 5 to 20 wt % zeolite loading, as compared to the pure polymer membrane (Fig. 7). The activation energies for permeation are -7.1 ± 1.4 and $-12.6 \pm 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ for CO_2 and N_2 through pure PTMSP membranes, respectively, in agreement with the literature [29]. The activation energies for permeation through the MMM are presented in Tab. 1. These values increase with increasing zeolite A loading, revealing that a crosslinking interaction phenomenon occurs between the fillers and the PTMSP [13]. The activation energies for the permeation through ITQ-29-PTMSP MMM increase largely in the case of 5 wt % and decrease again at higher loadings. The ITQ-29 particles can indeed produce tortuosity and enhance selectivity only when the interaction and dispersion in the polymer matrix is good; for pure silica ITQ-29, this only occurs at low loadings [25].

In this work, it is the permselectivity that increases with temperature and zeolite loading. Fig. 8 allows a comparison of the permselectivities of MMM as a function of the zeolite loading, against existing membrane materials, using Robeson's upper bound. In the case of zeolite A-PTMSP MMM, the CO_2/N_2 selectivity increases with increasing filler concentration. The larger the zeolite A concentration, the better are the permeability and the selectivity. Robeson's upper bound is overcome for increasing zeolite A concentrations, despite the two-layer morphology [27]. This allows inferring a good adhesion between the low-Si/Al ratio zeolite and the PTMSP, which does not occur for the pure silica ITQ-29-PTMSP MMM, where the permselectivity of pure PTMSP membranes is only surpassed at the lowest zeolite loading, 5 wt %, as in other glassy polymer-based MMM, where poor interfacial contact enhances the appearance of voids with increasing zeolite loading, thereby deteriorating selectivity [30]. The differences found

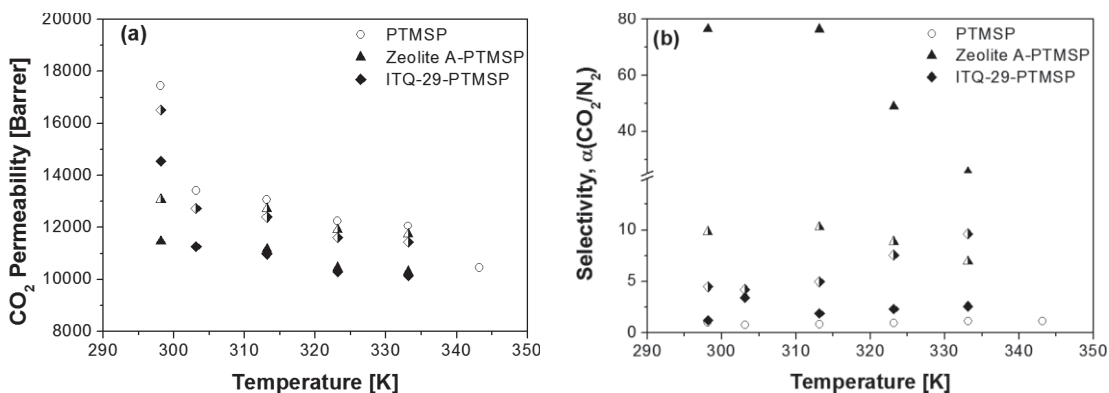


Figure 6. Effects of the temperature on the CO_2 permeability (a) and the CO_2/N_2 selectivity (b) of the zeolite A-PTMSP (\blacktriangle) and ITQ-29-PTMSP (\blacklozenge) MMM at 5 wt% (half-filled symbols) and 20 wt% (filled symbols). The permeabilities and selectivities of the pure dense PTMSP membrane are also shown for comparison (\circ).

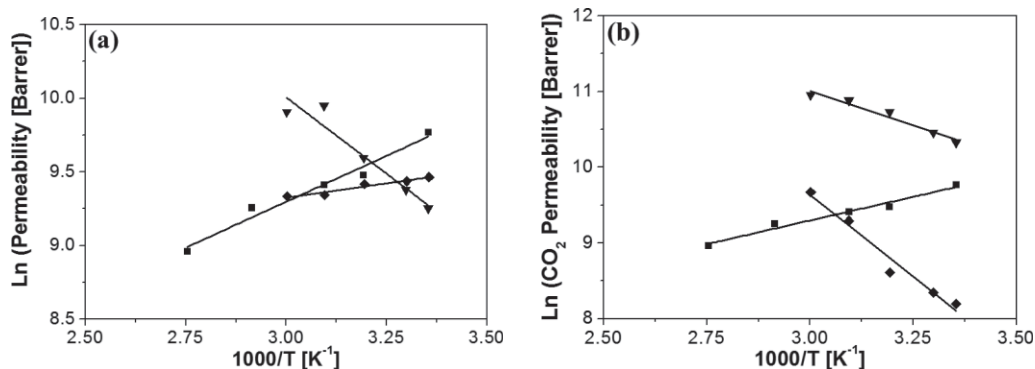


Figure 7. Arrhenius plots of the CO_2 permeability versus temperature for zeolite A-PTMSP (a) and ITQ-29-PTMSP (b) MMM, as a function of the zeolite loading: 0 wt% (\blacksquare), 5 wt% (\blacklozenge), and 20 wt% (\blacktriangledown).

Table 1. Activation energies of permeation for MMM (kJ mol^{-1}).

Nominal zeolite loading [wt %]	Zeolite A-PTMSP MMM		ITQ-29-PTMSP MMM	
	CO_2	N_2	CO_2	N_2
5	-3.25 ± 1.4	-4.41 ± 2.0	35.90 ± 7.6	16.08 ± 1.5
20	17.21 ± 7.9	19.96 ± 10.7	15.19	3.01

between zeolite A and ITQ-29-based MMM are attributed here to the different Si/Al ratios, which may affect the interaction with the solvent and the polymer chains upon mixing, and thus the performance of the MMM [31].

The MMM performance can be adjusted to various theoretical expressions as a function of the membrane morphology imposed by the filler loading [20]. The minimum value of effective permeability occurs when considering a series mechanism of transport through the two phases, expressed as Eq. (4). P_c is the permeability through the continuous PTMSP matrix, based on experimental values, and P_d is the permeability of the gas through the dispersed zeolite filler which, for this work, is taken from [32] for zeolite A membranes and from [33] for the ITQ-29 membrane.

$$P_{\text{eff}} = \frac{P_c P_d}{\phi_c P_d + \phi_d P_c} \quad (4)$$

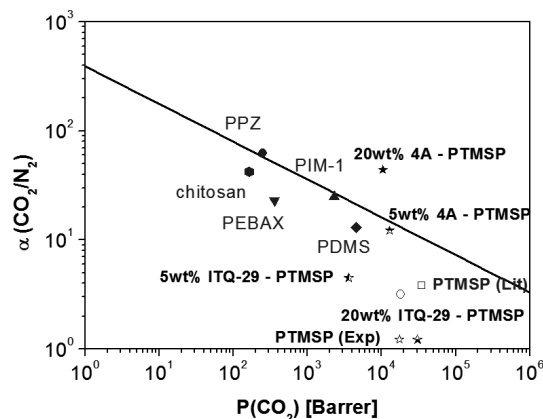


Figure 8. Robeson's upper bound for CO_2/N_2 separation including the transport properties obtained experimentally at 298 K for the PTMSP-based MMM. Literature values for highly permeable polymers (PTMSP [29], chitosan [36], PEBAX [18], PPZ [37], PDMS [38]) are also included for comparison.

The maximum value of the effective permeability is taken when both phases are assumed to work in parallel to the flow direction, as in Eq. (5):

$$P_{\text{eff}} = P_c \phi_d + P_d \phi_c \quad (5)$$

The Maxwell equation is still the most widely accepted to interpret the transport properties of MMM [20]. The theoretical calculation of the overall steady-state composite permeability is given by Eq. (6).

$$P_{\text{eff}} = P_c \left(\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right) \quad (6)$$

These theoretical permeabilities are plotted against experimental permeabilities in Fig. 9, as a function of zeolite loading and temperature. The behavior varies with the Si/Al ratio as commented above. For the zeolite A-PTMSP MMM, the experimental values are between parallel and series models, and the Maxwell equation overestimates the N_2 permeability while adjusting the CO_2 permeability at low loading. At high loadings, the zeolite A-PTMSP MMM performance cannot be fitted to these models because of the asymmetric morphology, the closeness between the particles and the polymer, and the good interaction between the low Si/Al ratio and the PTMSP polymer. For the pure silica ITQ-29 MMM, a “sieve-in-a-cage” morphology can be diagnosed at higher loadings where the

experimental permeability is always higher than the calculated values, because of the poor interaction between ITQ-29 and the polymer [20], leading to interfacial voids or defects between the polymer and the particle as those discerned by SEM. When the zeolite was well dispersed in the matrix, at 5 wt % loading, the Maxwell model overestimates the gas permeability, and this can be attributed to discrepancies between the literature diffusion and solubility values used in model predictions [20].

In order to account for interfacial defects affecting the membrane performance, the two-phase modified Maxwell model was applied to adjust the permeability of a pseudo-interphase induced by the interfacial contact between filler and matrix [31]. The calculated permeability values are compared with experimental ones as a function of temperature, zeolite loading, and Si/Al ratio in Fig. 10. These equations are based on two parameters that can be estimated in an iterative way to adjust the experimental and calculated permeabilities with an experimental error of up to 10%: the thickness of the interphase between the polymer and the zeolite, l_1 (μm), accounting for the possible presence of voids leading to increased permeability and reduced selectivity, and the chain immobilization factor, β , accounting for the polymer matrix rigidification, leading to increased selectivity and reduced permeability. The parameter β depends on the nature of the gas molecule, since it has different values for CO_2 and N_2 [34] and decreases with the operation temperature, as summarized in Tabs. 2 and 3 for zeolite A and ITQ-29-PTMSP MMM. The parameter l_1 (μm) is influ-

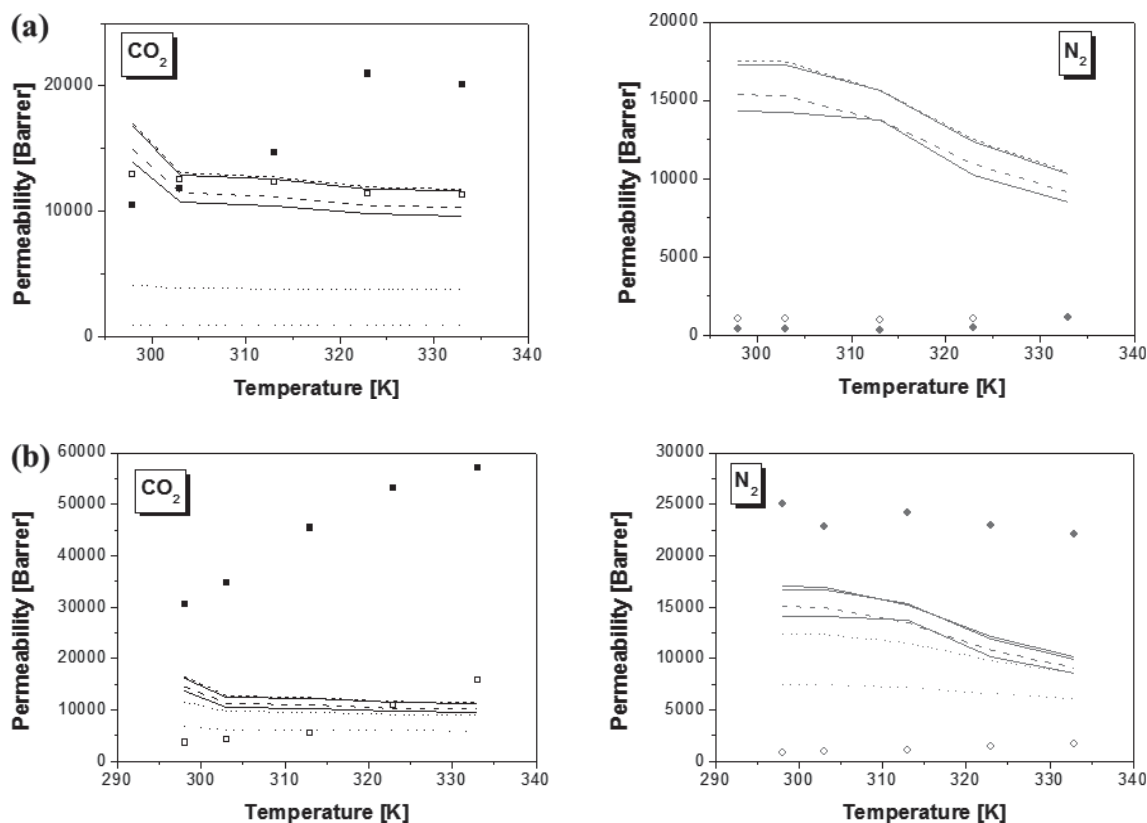


Figure 9. Comparison of series (dashed lines), parallel (dotted lines), and Maxwell (continuous lines) models with CO_2 (■) and N_2 (◆) permeability experimental values for zeolite A-PTMSP (a) and ITQ-29-PTMSP (b) MMM as a function of zeolite loading (5 wt %: void symbols, 20 wt %: filled symbols) and temperature.

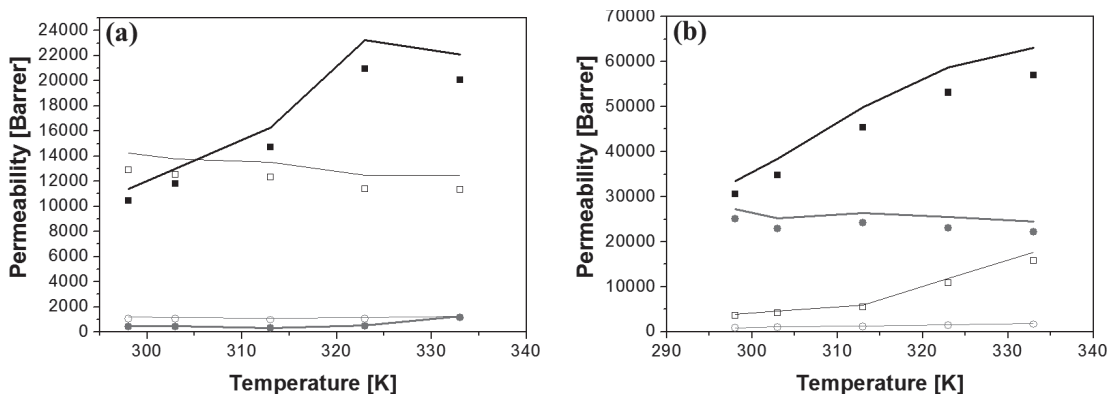


Figure 10. Comparison of modified Maxwell model predictions with experimental values of CO₂ (■ and continuous lines for 20 wt %, □ and dashed lines for 5 wt % zeolite loading) and N₂ (grey circles) for zeolite A-PTMSP (a) and ITQ-29-PTMSP (b) MMM as a function of the zeolite loading (5 wt %: void symbols and thin lines, 20 wt %: filled symbols and thick lines).

Table 2. Modified model parameters estimated for adjusting the behavior of zeolite A-PTMSP MMM within 10 % experimental error.

T [K]	5 wt % zeolite A (Si/Al = 1)			20 wt % zeolite A (Si/Al = 1)		
	l_i [μm]	$\beta(\text{CO}_2)$	$\beta(\text{N}_2)$	l_i [μm]	$\beta(\text{CO}_2)$	$\beta(\text{N}_2)$
298	5.4	1.2	55	2.5	1.2	5.10
303	5.4	0.94	48	2.5	0.88	5.12
313	5.4	0.93	42	3.6	0.88	1.88
323	5.4	0.32	7.2	2.5	0.19	1.35
333	5.4	0.31	4.5	2.2	0.16	2.0

Table 3. Modified model parameters estimated for adjusting the behavior of ITQ-29-PTMSP MMM within 10 % experimental error.

T [K]	5 wt % ITQ-29 (Si/Al = ∞)			20 wt % ITQ-29 (Si/Al = ∞)		
	l_i [μm]	$\beta(\text{CO}_2)$	$\beta(\text{N}_2)$	l_i [μm]	$\beta(\text{CO}_2)$	$\beta(\text{N}_2)$
298	1.8	4.1	18	0.8	0.36	0.47
303	1.8	2.7	15	0.8	0.23	0.51
313	1.8	2.05	12.3	0.8	0.165	0.43
323	1.8	0.315	2.4	1.2	0.175	0.22
333	1.8	0.21	1.75	1.2	0.17	0.186

enced by the Si/Al ratio of the zeolite fillers [27], which we attribute to the different interaction with the polymer matrix. The interphase thickness in low-Si/Al zeolite MMM was independent of the type of gas and temperature, while for the pure silica ITQ-29 MMM, parameter l_i was also independent of the zeolite loading, because of the poor adhesion leading to voids that decrease the selectivity for the 20-wt % ITQ-29-PTMSP membrane.

The modeling results shown in Fig. 10 indicate that the influence of the temperature on the permeability of pure silica ITQ-29-PTMSP membranes can be taken into account by the as-

sumptions of the modified Maxwell model if the membrane does not have any defects. The performance of both membranes can be well adjusted by considering the effects of Si/Al, zeolite loading, and temperature in the parameter estimation. The increase in CO₂ permeability and decrease in N₂ flux observed in zeolite A-PTMSP MMM approaches the behavior of a pure zeolite membrane [35]. This accounts for the importance of the influence of good interfacial contact and robustness in the MMM performance.

4 Conclusions

MMM were prepared using the highly permeable PTMSP polymer and small-pore LTA-type zeolites with Si/Al ratios of 1 and ∞ (ITQ-29) by the solution casting method. Both zeolites maintained the thermal stability of the PTMSP in the MMM. The permselectivity of CO₂ and N₂ increased with increasing zeolite loading, much more enhanced for CO₂ than for N₂. This is attributed to the appearance of a molecular sieving effect upon zeolite introduction, which was maintained even when increasing the temperature. The membranes prepared with low-Si/Al ratio zeolite A showed the highest CO₂ permeability and selectivity, even surpassing Robeson's upper bound. The performance of the LTA-type zeolite-PTMSP MMM can be adjusted to the modified Maxwell model if Si/Al, temperature, and morphology are considered, and not only the zeolite loading. However, the permeability of zeolite A-PTMSP MMM at high loadings is much higher than those predicted by the known models, because of the asymmetric morphology and good adhesion. These results highlight the importance of the compatibility of fillers and polymers in MMM technology and the potential of these kinds of membranes in high-temperature CO₂ separation.

Acknowledgment

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under project CTQ2012-31229 at the Universidad de Cantabria is gratefully acknowledged.

A.F.B. and C.C.C. also thank the MINECO for the Early Stage Researcher (BES2013-064266) and “Ramón y Cajal” (RYC2011-0855) grants, respectively. M.P. and S.V. also gratefully acknowledge the financial support from the Spanish Government (MAT2012-38567-C02-01, Consolider Ingenio 2010-Multicat CSD-2009-00050 and Severo Ochoa SEV-2012-0267).

The authors have declared no conflict of interest.

Symbols used

D	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$	diffusivity coefficient
p	[bar]	partial pressure
S	$[\text{cm}^3\text{cm}^{-3}\text{cmHg}^{-1}]$	solubility coefficient
P	[Barrer]	permeability (1 Barrer = $7.5005 \times 10^{-18} \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)
l_i	$[\mu\text{m}]$	interphase thickness

Greek symbols

α	[-]	ideal selectivity
β	[-]	chain rigidification factor
β_m	$[\text{m}^{-1}]$	geometric factor
δ	[m]	thickness
ϕ	[-]	volume fraction
θ	[s]	time lag

Subscripts

f	feed side
p	permeate side
eff	effective
d	dispersed phase
c	continuous phase

Abbreviations

MMM	mixed-matrix membrane
PDMS	polydimethylsiloxane
PTMSP	poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)
SEM	scanning electron microscopy
TGA	thermogravimetric analysis
XRD	X-ray powder diffraction

References

- [1] R. S. Haszeldine, *Science* **2009**, 325, 1647.
- [2] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *AICHE J.* **2014**, 60, 3557.
- [3] B. T. Low, L. Zhao, T. C. Merkel, M. Weber, D. Stolten, *J. Membr. Sci.* **2013**, 431, 139.
- [4] C. Casado-Coterillo, T. Yokoo, T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, *Sep. Sci. Technol.* **2011**, 46, 1224.
- [5] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, *Chem. Eng. Proc.* **2004**, 43, 1129.
- [6] J. Gascón, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado, J. Coronas, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2829.
- [7] A. Lee, G. Xiao, P. Xiao, K. Joshi, R. Singh, P. A. Webley, *Energy Procedia* **2011**, 4, 1199.
- [8] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390.
- [9] C. E. Powell, G. G. Qiao, *J. Membr. Sci.* **2006**, 279, 1.
- [10] S. Matteucci, V. A. Kusuma, D. Sanders, S. Swinnea, B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.* **2008**, 307, 196.
- [11] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 721.
- [12] A. Morisato, H. C. Shen, S. S. Sankar, B. D. Freeman, I. Pinnau, C. G. Casillas, *J. Polym. Sci. B* **1998**, 34, 2209.
- [13] J. Qiu, K.-V. Peinemann, *Desalination* **2006**, 199, 113.
- [14] C. H. Lau, P. T. Nguyen, M. R. Hill, A. W. Thornton, K. Konstas, C. M. Doherty, R. J. Mulder, L. Bourgeois, A. C. Y. Liu, D. J. Sprouster, J. P. Sullivan, T. J. Bastow, A. J. Hill, D. L. Gin, R. D. Noble, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5322.
- [15] M. Woo, J. Choi, M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 110, 330.
- [16] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 483.
- [17] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 881.
- [18] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 013007.
- [19] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir* **2009**, 26, 1910.
- [20] G. Clarizia, C. Algeri, E. Drioli, *Polymer* **2004**, 45, 5671.
- [21] M. Hussain, A. König, *Chem. Eng. Technol.* **2012**, 35, 561.
- [22] R. R. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, S. Sridhar, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 129, 1.
- [23] Y. Li, W. B. Krantz, T.-S. Chung, *AICHE J.* **2007**, 53, 2470.
- [24] R. Nasir, H. Mukhtar, Z. Man, D. F. Mohshim, *Chem. Eng. Technol.* **2013**, 36 (5), 717.
- [25] C. Casado-Coterillo, J. Soto, M. T. Jimaré, S. Valencia, A. Corma, C. Téllez, J. Coronas, *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 73, 116.
- [26] E. L. Cussler, *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems*, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge **2007**.
- [27] C. I. Chaidou, G. Pantoleontos, D. E. Koutsonikolas, S. P. Kaldis, G. P. Sakellariopoulos, *Sep. Sci. Technol.* **2012**, 47, 950.
- [28] B. W. Rowe, B. D. Freeman, D. R. Paul, *Polymer* **2009**, 50, 5565–5575.
- [29] T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.* **2001**, 191, 86.
- [30] Y. Cheng, R. H. Liao, J. S. Li, X. Y. Sun, L. J. Wang, *J. Mater. Proc. Technol.* **2008**, 206, 445.
- [31] T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu, W. J. Koros, *AICHE J.* **2004**, 50, 311.
- [32] Y. Shen, A. C. Lua, *AICHE J.* **2013**, 59, 4715.
- [33] A. Huang, J. Caro, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7748.
- [34] Y. Li, H.-M. Guan, T.-S. Chung, S. Kulprathipanja, *J. Membr. Sci.* **2006**, 275, 17.
- [35] V. Sebastián, I. Kumakiri, R. Bredesen, M. Menéndez, *J. Membr. Sci.* **2007**, 292, 92.
- [36] L. A. El-Azzami, E. A. Grulke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 894.
- [37] P. Jha, J. D. Way, *J. Membr. Sci.* **2008**, 324, 151.
- [38] S. Husain, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **2007**, 288, 195.

4.2. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. 2016. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. Sep. Purif. Technol. 157, 102 – 111.

Resumen

En este trabajo se han añadido zeolitas de tamaño de poro pequeño y diferente topología (CHA, LTA, Rho), todas con una relación Si/Al igual a 5, al polímero de gran permeabilidad poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP), con el fin de aumentar la selectividad y la estabilidad térmica y mecánica. Las membranas se han caracterizado mediante TGA, XRD, SEM y permeación de gases puros de CO₂ y N₂ a diferentes temperaturas. Los análisis termogravimétricos revelaron que la resistencia térmica de las membranas mixtas (MMM) es tan buena como la de las membranas de PTMSP puro. Los resultados de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido reflejan que existe una buena interacción entre las zeolitas y la matriz polimérica en cargas del 5 y 10 % (m/m) de zeolita. Sin embargo, cuando la carga de Rho es del 20% (m/m) se forma una estructura de doble capa, debido al mayor tamaño de la zeolita Rho comparada con el de las zeolitas tipo LTA y CHA. Además, aparecen huecos que limitan la permselectividad de estas MMM. La influencia de la temperatura y la carga de zeolita se analizó por permeación de gases puros. La selectividad del PTMSP puro aumenta considerablemente con la adición de zeolitas y el aumento de temperatura, de modo que las MMM al 5% (m/m) de carga sobrepasan el límite de Robeson para la separación de CO₂/N₂, sin apenas disminuir la permeabilidad, en el rango de 298 a 333 K. Se realizaron experimentos de separación de mezclas CO₂/N₂ con una alimentación con un contenido del 12,5 % en masa de CO₂ con las MMM con el 5% en masa de zeolita a 333 K. La permselectividad de las MMM con LTA5 y Rho aumentó en comparación con la observada en los experimentos de gases puros.

Original abstract

In this work, small-pore zeolites of different topology (CHA, LTA5, Rho), all with Si/Al ratio of 5, have been added to highly permeable poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) to increase its selectivity and thermal and mechanical stability. Membranes were characterized by TGA, XRD, SEM and CO₂ and N₂ single gas permeation measurements at different temperatures. TGA reveal that the thermal resistance of the mixed matrix membranes (MMM) is as good as that of pure PTMSP polymer membranes. XRD and SEM results reflect that there is good interaction between the fillers and the membrane matrix, at 5 and 10 wt.% zeolite loadings, while at 20 wt.% a dual layer structure is formed, when Rho zeolite is the filler, because the particle size of Rho is higher than those of LTA5 or CHA, and voids appear that limit the permselectivity performance. In single gas permeation of N₂ and CO₂, the influence of temperature, zeolite loading and type is analyzed. The selectivity of pure PTMSP is considerably enhanced with the

addition of the zeolites and the increase of temperature, and the MMM loaded with 5 wt. % zeolite surpassed the Robeson's upper bound for CO₂/N₂ separation, without decreasing the permeability too much. Upon increasing temperature from 298 to 333 K, the permselectivity is enhanced even further without loss of permeability. The 5 wt. % loaded membranes were tested in CO₂/N₂ mixed gas separation experiments at 333 K and 12.5 wt. % CO₂ in the feed, and the permselectivity of LTA5- and Rho-PTMSP membranes was further enhanced, compared with the single gas permeation experiments.



Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation



Ana Fernández-Barquín^{a,*}, Clara Casado-Coterillo^a, Miguel Palomino^b, Susana Valencia^b, Angel Irabien^a

^a Department of Chemical and Biomolecular Engineering, ETSIIT, Universidad de Cantabria, Av. Los Castros s/n, 39005 Santander (Cantabria), Spain

^b Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 August 2015

Received in revised form 23 November 2015

Accepted 23 November 2015

Keywords:

Mixed-matrix membranes

Temperature

Small-pore Si/Al = 5 zeolites

PTMSP

CO₂/N₂ separation

ABSTRACT

In this work, small-pore zeolites of different topology (CHA, LTA5, Rho), all with Si/Al ratio of 5, have been added to highly permeable poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) to increase its selectivity and thermal and mechanical stability. Membranes were characterized by TGA, XRD, SEM and CO₂ and N₂ single gas permeation measurements at different temperatures. TGA reveal that the thermal resistance of the mixed matrix membranes (MMM) is as good as that of pure PTMSP polymer membranes. XRD and SEM results reflect that there is good interaction between the fillers and the membrane matrix, at 5 and 10 wt.% zeolite loadings, while at 20 wt.% a dual layer structure is formed, when Rho zeolite is the filler, because the particle size of Rho is higher than those of LTA5 or CHA, and voids appear that limit the permselectivity performance. In single gas permeation of N₂ and CO₂, the influence of temperature, zeolite loading and type is analyzed. The selectivity of pure PTMSP is considerably enhanced with the addition of the zeolites and the increase of temperature, and the MMM loaded with 5 wt.% zeolite surpassed the Robeson's upper bound for CO₂/N₂ separation, without decreasing the permeability too much. Upon increasing temperature from 298 to 333 K, the permselectivity is enhanced even further without loss of permeability. The 5 wt.% loaded membranes were tested in CO₂/N₂ mixed gas separation experiments at 333 K and 12.5 wt.% CO₂ in the feed, and the permselectivity of LTA5- and Rho-PTMSP membranes was further enhanced, compared with the single gas permeation experiments.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The atmospheric concentration of greenhouse gases (GHGs) has increased significantly over the last century [1]. Carbon dioxide is the main component of these gases, and its accumulation in the environment is leading to severe global warming issues, which makes necessary finding a feasible separation technology for the removal of CO₂ from flue gases. Membrane technology appears to be an attractive option in terms of energy saving, modularity, ease of scaling up and control [2], such as those energy intensive based on wet scrubbing using aqueous amine solutions [3]. In a typical coal-fired power plant the flue gas is about 323 K, nearly at atmospheric pressure, and has a CO₂ content as low as 10–15% and partial pressure of 10–15 kPa [4]. Therefore, membranes with high CO₂ permeability and moderate selectivity over other gases are required in order to allow working in a wider range of operating conditions in post-combustion [5]. Besides, membranes should present good thermal and mechanical properties and be robust enough for long term operation [6]. In particular, the impact of

membrane material in CO₂ removal is as important as the process conditions [7].

Polymeric membranes appear, currently, to be the most advanced option for membrane-based post-combustion carbon capture in terms of CO₂/N₂ permselectivity [8]. However, the lack of thermal stability or inadequate performance in terms of permselectivity limit their use in industrial separations. In fact, there is a well-known trade-off between selectivity and permeability for a specific pair of gases separation [9]. One of the ways of improving the performance of polymer membranes is based on the concept of mixed-matrix membranes (MMM), which combine the molecular sieving effect and other characteristics of the dispersed fillers with the processing feasibility of polymeric materials to achieve a new material with enhanced mechanical and functional properties [10]. Components selection is a key feature in the development of new MMM. A good adhesion between polymer and sieve is a factor of paramount importance in order to achieve a defect-free MMM with synergistic properties, and this limits the choice of candidate materials [11].

Since polymer selection determines the minimum separation performance, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), which is the organic polymer with the highest permeability reported, being

* Corresponding author.

E-mail address: fbarquina@unican.es (A. Fernández-Barquín).

located at the right of the Robeson's upper bound [9], is selected as continuous matrix in this work. The CO₂ permeability of PTMSP reported in literature covers a range between 16,000 and 38,000 Barrer at 298 K [12,13], probably because the different stages of aging affecting PTMSP performance [14]. The high permeability of PTMSP is based on high solubility and high diffusivity and is probably related to its very low density (0.75 g cm⁻³) and its extremely high free volume (0.29) [15,16], accounting for the presence of microvoids [12], compared with the rest of dense glassy polyimides [17]. The glassy structure of PTMSP explains the low chain mobility with a glass transition temperature greater than 523 K [15], which makes it a promising material for high temperature membrane separations, but leads to loss of permselectivity with time due to physical aging phenomena upon permeation and CO₂ plasticization. The addition of properly selected inorganic fillers is supposed to enhance membrane selectivity when no defects are present [18–20].

Zeolites were the first molecular sieves used as fillers in polymer matrices for gas separation because of their crystalline character with well-defined pore structures and shape selectivity properties [21]. Zeolite 4A nanoparticles have been widely reported in the literature to increase the permselectivity performance of glassy polyimides such as Matrimid [22], P84 [23], polyvinyl acetate [24], polycarbonate [25], or poly ether sulfone (PES) [26], and rather constant selectivity. However, adhesion with the commercially available polymers mentioned above is still a major challenge and many efforts have been made regarding preparation methods such as priming [26], zeolite modification by organic linkers [27] or zeolite preheat treatment [28]. Besides, zeolite 4A with a Si/Al ratio of 1 is very sensitive to the presence of moisture, which is a main component in flue gas, constituting a problem because the adsorbed water may not be easily released at the membrane separation temperatures [28]. The effect of Si/Al ratio on LTA fillers in PTMSP for CO₂/N₂ separation was studied in a previous work, using zeolites with Si/Al ratio 1 (Zeolite A) and ∞ (ITQ-29) [29]. The membranes prepared with low Si/Al ratio showed the highest CO₂ permeability and selectivity, surpassing Robeson's upper bound even at 333 K, due to better adhesion between zeolite A and the polymer matrix, obtaining a dual layer structure that approached the membrane performance to that of a pure zeolite A membrane at 20 wt.% zeolite A loading. Pure silica ITQ-29 did not dispersed or adhered too well with the rigid structure of the super glassy PTMSP polymer [30]. The ideal CO₂ adsorbent is a material with an intermediate CO₂ affinity, high adsorption capacity, combined with good selectivity and easy regeneration. This applies also for an effective filler for CO₂ selective MMM. Kosinov et al. [31] have just presented promising CHA (SSZ-13) purely inorganic hollow fiber CO₂ selective membranes but they did not manage a Si/Al ratio as high as 5 into a defect-free zeolite layer. In the particular case of PTMSP, as far as we know, only Woo et al. [20] and Fernández-Barquín et al. [29] employed porous zeolites to modify the gas separation performance of the PTMSP. As far as we know, no works have yet been reported employing CHA or Rho zeolites into a MMM using PTMSP.

This is the reason why, in this work, we study the effect of small-pore zeolites with Si/Al ratio of 5 and different structures (CHA, LTA5 and Rho), as well as good CO₂ adsorbing capacity, on the PTMSP matrix for MMM performance in CO₂/N₂ separation. MMM were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and pure gas permeation of N₂ and CO₂, in the temperature range of 298–333 K, taking into account the mechanical and thermal stability. The most promising membranes were also measured in dry 12.5% CO₂/87.5% N₂ mixture separation at 333 K, to evaluate gas separation performance.

2. Experimental

2.1. Preparation of MMM

MMM were prepared following the procedure described in our previous work [29]. Poly(trimethylsilyl propyne) (PTMSP) was purchased from ABCR GmbH (Germany) with a purity of 95%, dried at 70 °C for several hours before being dissolved in toluene. The difference is that in this work, the zeolite fillers employed have different topologies, CHA, LTA and Rho.

Zeolites were synthesized at the Instituto de Tecnología Química in Valencia, according to procedures reported in literature [36,40,41], with a Si/Al molar ratio of 5 and the properties that are summarized in Table 1.

The gases used in the experiments were carbon dioxide (99.97%), oxygen (>99.999%) and nitrogen (>99.999%) provided by Air Liquide (Spain).

The membrane thickness was measured by means of a digital micrometer (Mitutoyo digimatic micrometer, IP 65) with an accuracy of 0.001 mm. The average thickness of the membranes is 72.75 ± 5.46 μm, not being influenced by the type of zeolite, and not far from the nominal thickness of 100 μm expected. As all the membranes have similar thicknesses, the permeability values are not affected by this parameter. The density of same membranes was also determined after the permeation tests, to study gravimetrically the integrity or possible physical aging of the membrane. The nominal filler loading used were 5, 10 and 20 wt.% referred to PTMSP polymer concentration.

2.2. Characterization

Thermogravimetric analysis have been performed to determine the thermal degradation of the MMM using a DTG-60H thermobalance (Shimadzu, Japan) in air atmosphere at a heating rate of 10 K min⁻¹ up to 973 K. The sample temperature was measured with an accuracy of ±0.1 K and the TG sensitivity was about 1 μg.

The cross-sectional areas and the morphology of selected membranes of each composition were observed by scanning electron microscopy, using a Jeol JSM 5410 equipment, located at the Universidad Politécnica de Valencia. Membrane samples were fractured in liquid nitrogen, to obtain a clean cross section that is coated with gold to reduce the charging effects on the polymer surface.

The X-ray diffraction of zeolite crystals and MMM was measured at the Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Data were collected at room temperature using a Rigaku/D/max 2500 diffractometer, provided with rotating anode, at 40 kV and 80 mA Cu Kα radiation with λ = 1.5418 Å and graphite monochromator.

Single gas permeability of N₂ and CO₂ was determined within the temperature range 298–333 K in a constant volume system experimental setup shown in Fig. 1. The membrane module consists of two stainless steel pieces with a cavity where the membrane is placed on a 316LSS macroporous disk support of 20 μm

Table 1
Properties of the zeolites employed in this work.

Zeolite	Particle size (μm) ^a	Density (g/cm ³)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)	Si/Al	Reference
CHA	1.0	1.508	0.33	3.8	5	[31,35,36]
LTA5	0.5	1.498	0.27	4	5	[32,39,40]
Rho	1.5	1.442	0.26	3.6	5	[33,34,37,41]

^a Observed by SEM, except Rho, which forms agglomerates with PTMSP as binder, so the particle size is taken from [33].

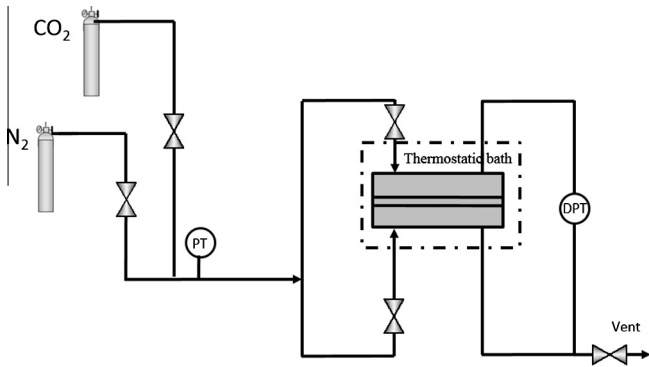


Fig. 1. Experimental setup for the single gas permeation experiments.

nominal pore size (Mott Corp., USA) and sealed by Viton rings. The effective membrane area was 15.55 cm². In a typical run, the air tightness of the system was checked before each permeation test, being tested, firstly, N₂ permeation tests and secondly, those with CO₂. The pure gas is fed at 2–3 bar into both permeate and feed compartments and then the permeate side is evacuated to generate the pressure difference across the membrane. Two transducers (Omega, UK) measured the pressure in the feed side and across the membrane during the whole experiment, in order to monitor the gas volume that passes through it. Each permeation test takes approximately 2 h for each temperature, and experimental runs under the same membrane compositions and separation conditions are repeated 3 times for reproducibility assessment. The accumulated permeate volume calculated from the registered pressures is plotted versus time in Fig. 2.

When steady state was attained, the following expression was used to calculate the pure gas permeability, from the slope of the linear representation of Eq. (1) [42], in a measurement interval around 1000 and 3000 s for CO₂ and N₂ permeability experiments, respectively, as

$$\ln \left| \frac{(p_{i,f} - p_{i,p})_0}{(p_{i,f} - p_{i,p})} \right| = \ln \left| \frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right| = \left(\frac{P_i}{\delta} \right) \beta_m t \quad (1)$$

where $p_{i,f}$ and $p_{i,p}$ are the feed and permeate partial pressures of the gas i , respectively, P_i is the permeability, δ is the thickness of the membrane and β_m is a geometric factor with a value of 110.76 m⁻¹ in the experimental set up used in this work (Fig. 1).

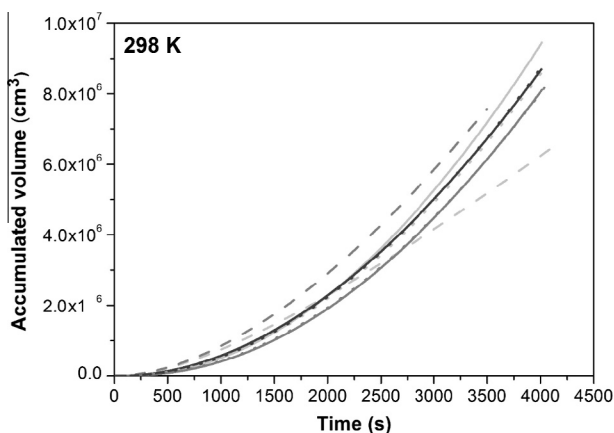


Fig. 2. Accumulated volume versus time at 298 K for CO₂ permeation across the MMM. Continuous lines for LTA5-PTMSP, dashed lines for CHA-PTMSP membranes, and dotted lines for Rho-PTMSP membranes. 5 wt.% (light gray), 10 wt.% (gray), 20 wt.% (black).

The transition regime of mass transfer through a dense material in Fig. 2 allows us to estimate the diffusivity through the membranes according to

$$D = \delta^2/6\theta \quad (2)$$

where δ is the membrane thickness and θ is the time-lag obtained extrapolating to the time axis the linear part of the experimental curve of the accumulated permeate volume vs. time plot. Estimated time lag times range from 231 to 2103 s for CO₂ and N₂ permeation, respectively, for the membranes tested in this work.

The permeability is a function of the absolute temperature and it is described in an Arrhenius form Eq. (3) [43]

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (3)$$

where P_0 is the pre exponential factor and E_p the activation energy of permeation.

The gas diffusivity also follows the Arrhenius model [43]

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4)$$

where D_0 is the pre exponential factor and E_D the activation energy of diffusion.

From the ratio of the single gas permeabilities of the most permeating gas, i , to the least permeating gas, j , the ideal selectivity can be calculated, as

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (5)$$

Gas separation experiments are carried out on selected membranes by means of CO₂/N₂ mixed gas separation tests using another experimental setup, schematized in Fig. 3. The membrane module was the same as in the single gas permeation experiments. The feed mixture was set up at 12.5 wt.% CO₂/87.5 wt.% N₂ using MC-50SCCM-D mass flow controllers (Alicat Scientific, USA). This mixture is fed to the membrane module with temperature controlled by a Memmert UNE 200 convection oven. The permeate flow rate was measured at the exit using a flowmeter and the CO₂ concentration was measured at the end by a G100 analyzer provided with a temperature probe (Fonotest, USA). The permeate is mixed with pure known N₂ flow rate for dilution, before entering the analyzer, since the maximum CO₂ concentration measured by the analyzer is 20%. The permeability, P_i , is calculated by Eq. (6) and the separation factor by Eq. (7).

$$P_i = \frac{Q_i \delta}{A \Delta p_i} \quad (6)$$

$$S.F. = \frac{y_{CO_2}/y_{N_2}}{x_{CO_2}/x_{N_2}} \quad (7)$$

where P_i is given in Barrer (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg), i represents the penetrating gas i , Δp_i is the partial pressure difference of i across the membrane (cmHg), Q_i is the permeate flow rate of i (cm³/s) at standard pressure and temperature and y and x are the concentration at the permeate and feed stream, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization

Before analyzing the influence of temperature on permeation, the thermal stability of the membranes was measured by Thermo Gravimetric Analysis (TGA). The TGA analyses of the MMM are presented in Fig. 4. It can be observed that the decomposition of the pure PTMSP agrees with literature [44] and the thermal stability of the MMM is very similar to that of pure PTMSP, resisting temperatures up to 573 K.

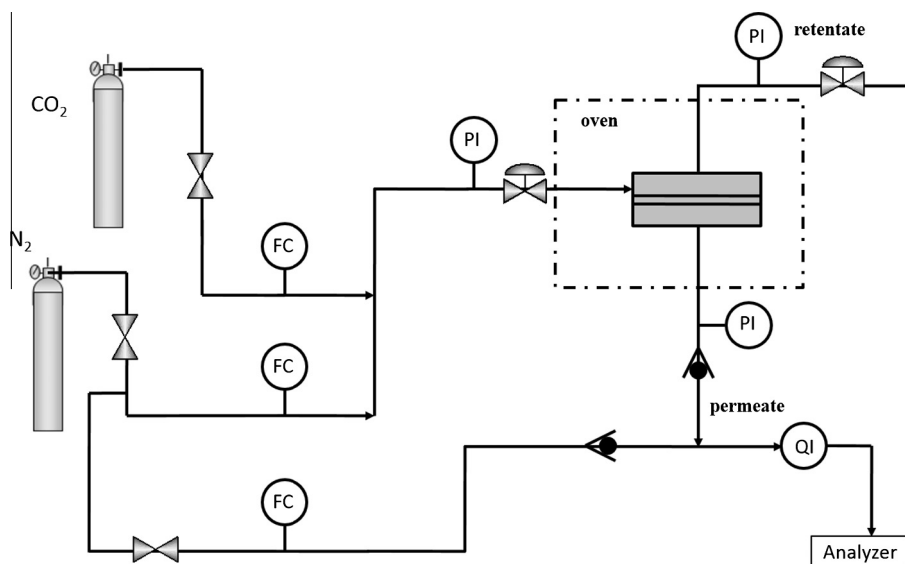


Fig. 3. Experimental setup for the gas separation experiments.

From the thermogravimetric curves, the real filler composition has been calculated from the residual weight, being 7.58 ± 3.30 , 12.26 ± 3.26 and 20.35 ± 3.25 wt.% for 5, 10 and 20 wt.% CHA-PTMSP MMMs, respectively. In the case of LTA5-PTMSP MMM, the real zeolite loading is 8.48 ± 3.55 , 10.48 ± 1.69 and 22.09 ± 2.09 wt.% for 5, 10 and 20 wt.%, respectively. For Rho-PTMSP MMM, the real zeolite loading is 7.65 ± 2.72 , 10.30 ± 2.14 and 19.71 ± 2.90 for, 5, 10 and 20 wt.%, respectively. There is a lower deviation from the nominal values than those obtained for pure silica ITQ-29 [29], which points out to a good dispersion and adhesion of the particles with Si/Al of 5 in the membrane matrix. These results point out that these materials are thermally stable up to 573 K, with potential use at industrial level where separation processes at elevated temperatures are required. Besides, from these thermogravimetric analysis, it can be observed that the nominal loading of the fillers agrees with real values.

The XRD patterns of the PTMSP-based MMM are shown in Fig. 5. The main high intensity peaks of CHA are presented at diffraction angles of around 9° , 13° , 21° and 31° in Fig. 5(a) [45]. The characteristic reflections of CHA become stronger with the zeolite loading. The XRD also reveals the presence of this zeolite in the membrane matrix, because the peaks appear in the corresponding angles of CHA. In general, the narrower a high-intensity peak is, the more crystalline nature presents. The width of the peaks at 20 wt.% CHA is larger, probably, due to the appearance of voids at high loading that prevented obtaining reproducible permeation experiments [29]. This agrees with the XRD patterns of LTA5-based MMM drawn in Fig. 5(b), where the high loading of 20 wt.% led to a dual layer structure as in LTA Si/Al = 1 in our previous work [29] and ZIF-8 in ZIF-8/PEBAX-5233 MMMs [46]. The XRD of LTA5-PTMSP and Rho-PTMSP membranes also reveal the presence of these zeolites in the membrane matrix, because the peaks appear in the corresponding angles of the LTA5 and Rho, respectively. Besides, as in Rho-PTMSP MMMs, the characteristic reflections of LTA5 and Rho zeolites become stronger with the filler loading.

Another observation that can be withdrawn from the XRD patterns in Fig. 5 is that the primary crystalline pattern of PTMSP is disrupted by the introduction of the zeolite particles, regardless the type of zeolite. The main broad band of PTMSP decreases with respect to increasing zeolite loading for all the types of zeolite under study. This means that the crystallinity of MMM has been

modified upon addition of the zeolite particles, as observed before for similar systems [47].

The cross-section images of the MMM are shown in Fig. 6. A heterogeneous distribution of the zeolites is shown due to their sedimentation on the membrane side in contact with the plate, leading to an asymmetric morphology in the membranes [25,38]. In CHA-PTMSP and Rho-PTMSP MMM, the zeolite particles have a higher density (CHA 1.508 g cm^{-3} , Rho 1.442 g cm^{-3}) than the pure polymer (0.75 g cm^{-3}), and they accumulate at the bottom of the membrane. Better filler dispersion is observed for the LTA5-PTMSP membranes, which can be attributed to the smaller size of the LTA5 zeolite particles, and the tendency of Rho particles to form clusters of agglomerates at the bottom of the membrane. CHA particles are too large and dense to make defect-free 20 wt.% CHA-PTMSP MMM.

Zeolites with smaller particle sizes have lower effect at lower filler loadings on the membrane compaction. These compaction values have been calculated as the difference between the membrane density before and after the set of permeation experiments. Each membrane is exposed to ten permeation experiments of two hours each, under an average pressure difference of 2.5 bar and in the consecutive temperature range from 298 to 333 K. These compaction values are collected in Table 2. These observations allow expecting higher resistance to physical aging, because the free volume structure is kept for longer times than pure PTMSP membranes [48].

3.2. Influence of temperature on transport properties

The former observations can be related to the permeability, diffusivity and selectivity of the MMM in comparison with the pure PTMSP membrane. The gas permeability through the pure PTMSP membranes prepared in our laboratory decreases with increasing temperature, from $17,454 \pm 5,102$ Barrer at 298 K to $12,056 \pm 2,375$ Barrer at 333 K, whereas the ideal CO_2/N_2 selectivity is not improved. This is a typical behavior for PTMSP, due to the high free volume, and the fact that the rigid and weakly molecular sieving structure is more prone to changes in solubility than diffusivity [12,13].

Contrarily, the CO_2 permeability of the MMM prepared in this work generally increases with temperature, for each zeolite loading and zeolite type. The average deviations errors for gas

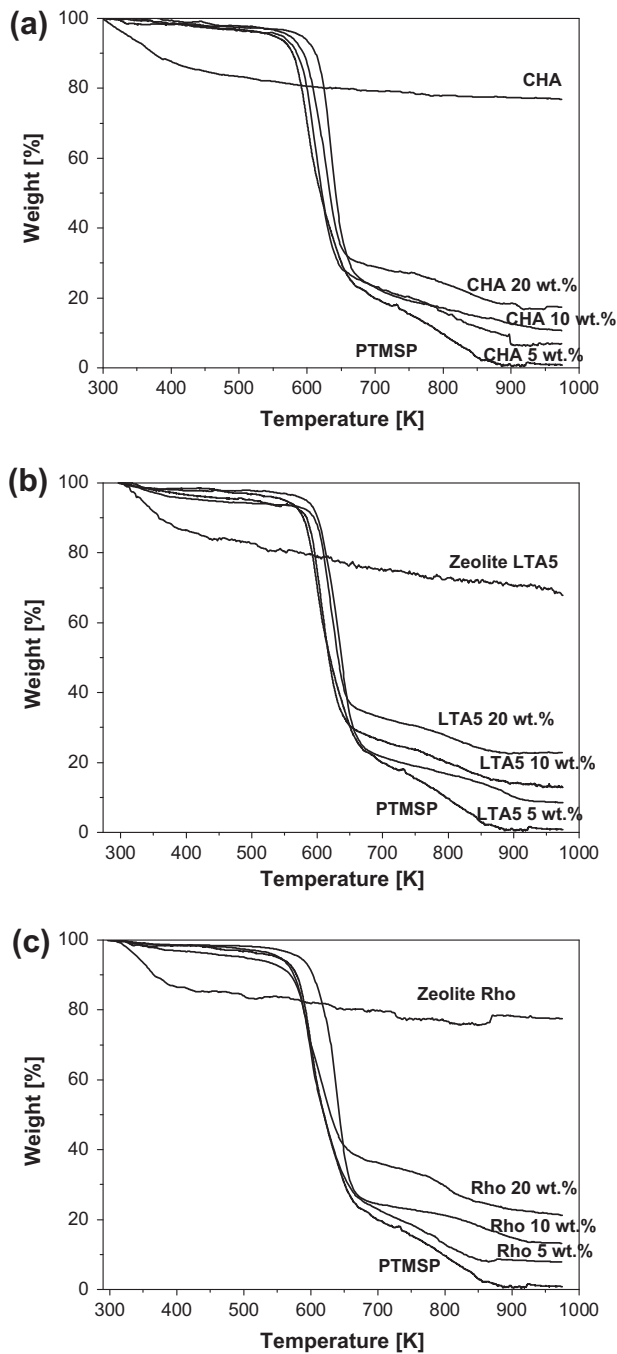


Fig. 4. TGA of CHA-PTMSP (a) LTA5-PTMSP (b) and Rho-PTMSP (c) MMM.

permeability measured are 7%, 10% and 15% for Rho, LTA5 and CHA-PTMSP based MMM, respectively. The CO_2/N_2 ideal selectivity of the MMM is higher than that of the pure PTMSP membrane, in the temperature range under study. The CO_2/N_2 selectivity of 5 wt.% Rho-PTMSP MMM increases from 6.19 to 13.54, CHA-PTMSP MMM from 7.78 to 31.6, and LTA5-PTMSP MMM from 9.00 to 27.88, when increasing the temperature from 298 to 323 K. This is why the Robeson's upper bound for CO_2/N_2 separation, in Fig. 7 is overcome for the intermediate loading MMM when increasing the temperature from 298 to 323 K. In Fig. 7, the permselectivity values of the pure PTMSP membranes, prepared in this work in a similar manner as the MMM, are included, for the sake of comparison. The upper bound trade-off relationship between permeability and selectivity has been calculated as function of

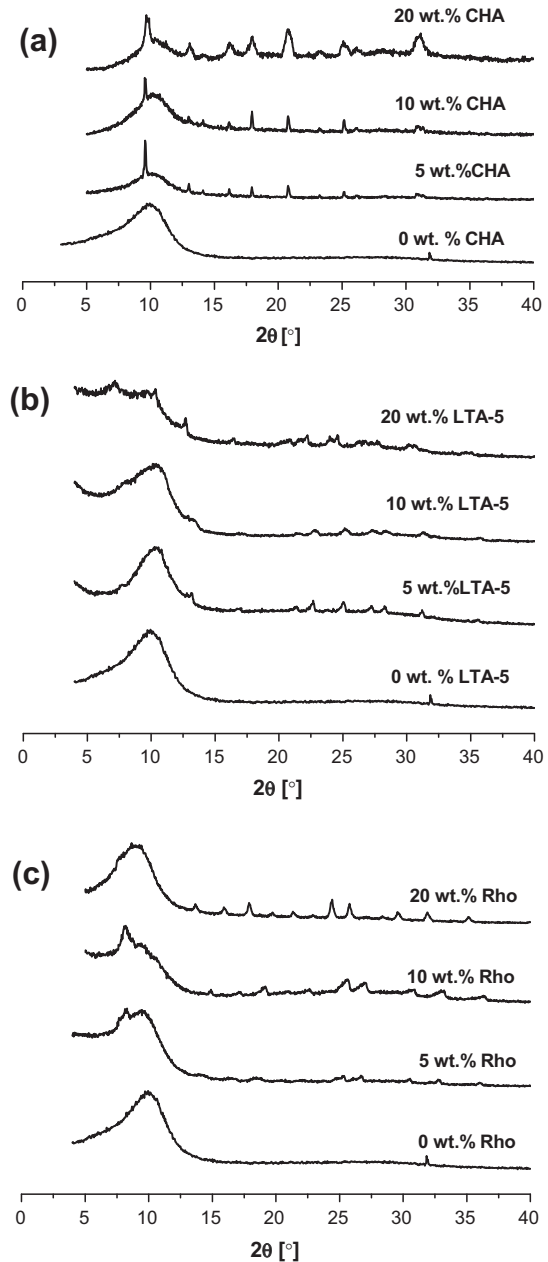


Fig. 5. X-ray diffractograms of the (a) CHA, (b) LTA5 and (c) Rho-filled MMM.

temperature, taking into account the parameters obtained by Rowe et al. [49]. The upper bound shifts vertically with temperature and in the case of the CO_2/N_2 separation moves downwards with an increase in temperature [49]. Therefore, the permselectivity of the MMM is improved up to 280% and 2800% higher at 298 and 323 K, respectively, compared to that of the pure PTMSP membranes.

Another observation from the experimental single gas permeation of the MMM studied in this work is that the effect of the temperature on the CO_2 permeability varies with the zeolite loading and morphology. Although the CO_2 permeability decreases with zeolite filler content regardless the type of filler, the selectivity of LTA5, CHA and Rho-PTMSP MMM reaches values of 9.27, 15.93 and 6.19 at 298 K, respectively, much higher than that of the pure PTMSP membranes ($\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 1.22 \pm 0.07$) at the same temperature and measured in the permeation setup in Fig. 1. This occurs at 10 wt.% loading for the smallest particle size zeolites (LTA5 and

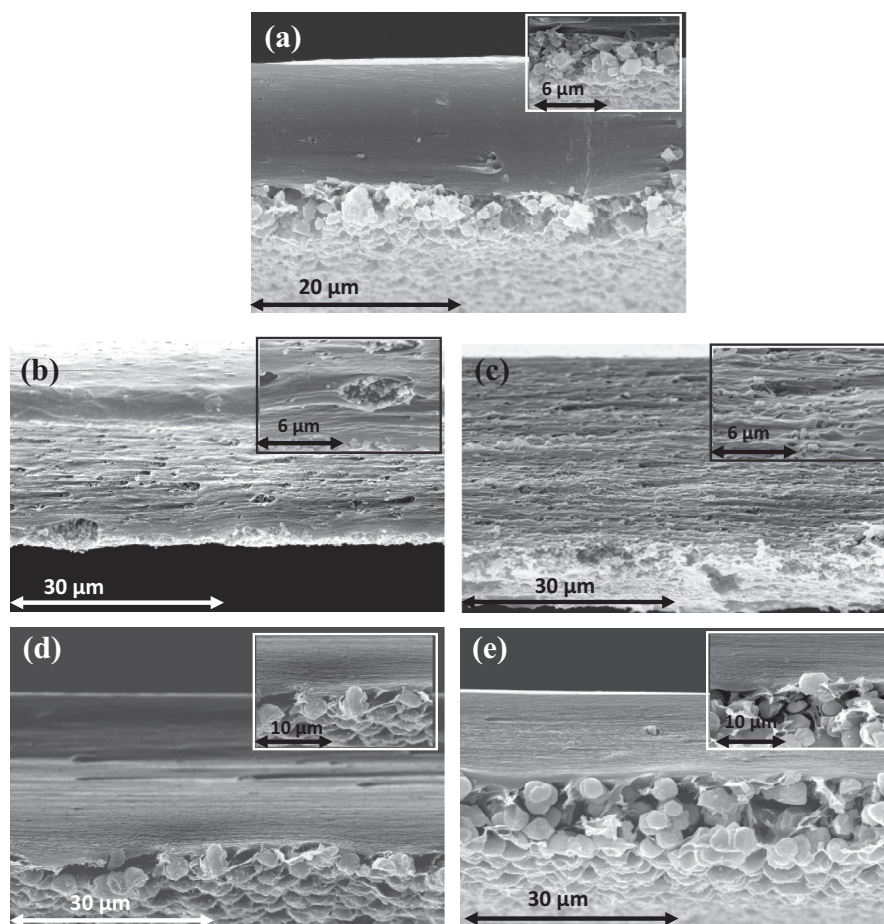


Fig. 6. Cross-sectional images of the MMMs: (a) 5 wt.% CHA-PTMSP, (b) 5 wt.% LTA5-PTMSP, (c) 20 wt.% LTA5-PTMSP, (d) 5 wt.% Rho-PTMSP, (e) 20 wt.% Rho-PTMSP.

Table 2
Compaction values of the MMM in increasing order of particle size: LTA5, CHA, Rho.

	Density before experiment (g/cm ³)	Density after experiment (g/cm ³)	Compaction
5 wt.% LTA5-PTMSP	0.745 ± 0.02	0.566 ± 0.17	0.180 ± 0.08
10 wt.% LTA5-PTMSP	0.969 ± 0.25	0.785 ± 0.18	0.184 ± 0.03
20 wt.% LTA5-PTMSP	0.961 ± 0.35	0.861 ± 0.26	0.1 ± 0.10
5 wt.% CHA-PTMSP	0.771 ± 0.27	0.571 ± 0.08	0.2 ± 0.06
10 wt.% CHA-PTMSP	0.896 ± 0.08	0.739 ± 0.05	0.154 ± 0.03
5 wt.% Rho-PTMSP	0.899 ± 0.13	0.688 ± 0.07	0.211 ± 0.06
10 wt.% Rho-PTMSP	0.638 ± 0.11	0.517 ± 0.12	0.122 ± 0.08
20 wt.% Rho-PTMSP	1.051 ± 0.28	0.900 ± 0.10	0.152 ± 0.07

CHA) and 5 wt.% for the largest Rho particles, which is in agreement with the XRD and SEM observations. The CO₂ permeability, of some MMM at certain content of zeolite loading and temperature, is not decreased, though, contrarily to the general permselectivity trade-off reported for MMM. For instance, for 5 wt.% CHA-based MMM at 333 K, the CO₂ permeability is not decreased, while for LTA5 and Rho-based MMM at 303 and 323 K, respectively, the CO₂ permeability is almost constant up to a loading of 10 wt.%. This is because of polymer chain rigidification around the zeolite particles, partial pore blockage of zeolites by the polymer chains and extended diffusion pathways of the penetrants through the membrane [50–54], with constant or decreasing selectivity [23]. This behavior is attributed to the molecular sieving effect imparted by the introduction of the small-pore zeolites in the membrane, as well as the good interaction with the PTMSP chains that prevents interfacial voids. In

general, CO₂/N₂ selectivity increases only up to 10 wt.% zeolite content, decreasing again when the zeolite loading is raised to 20 wt.%, due to the appearance of voids. The agglomeration of particles at the bottom observed by SEM (Fig. 6) generate the preferential orientations observed by XRD (Fig. 5) that lead to poorer adhesion between some particles and the polymer, providing that obtaining a good adhesion is especially difficult when using glassy polymers with rigid structure [27]. Moore and Koros established in 40 wt.% the upper limit over which a zeolite 4A could not be added to a glassy polymer without generating defects that decrease the selectivity gained [55]. In this work, the CO₂/N₂ selectivity is considerably increased even at zeolite loadings as low as 5 and 10 wt.%, improving the CO₂ permselectivity.

The permselectivity of the LTA5, Rho and CHA-PTMSP MMM prepared in this work is enhanced with increasing operation temperature from 298 K to 333 K. Indeed, at 323 K, Robeson's upper bound is surpassed by 5 and 10 wt.% CHA-PTMSP, while the data obtained for 5 wt.% LTA5-PTMSP and Rho-PTMSP MMMs are almost on the Robeson's upper bound limit. In conclusion, selectivity is much greater than that of pure PTMSP membranes, due to the molecular sieving effect of the incorporation of the small-pore zeolites to the polymer matrix and the absence of defects between the polymer and the zeolites in the membrane matrix. Moreover, permeabilities are not substantially reduced compared to the pure polymer and all this results on overcoming the existing polymer membranes performance [56–59].

The effect of filler type and filler content on the CO₂ permeability is represented at 298 and 323 K, in Fig. 8(a) and (b), respectively. The relative CO₂ permeability of the MMM with respect to that of

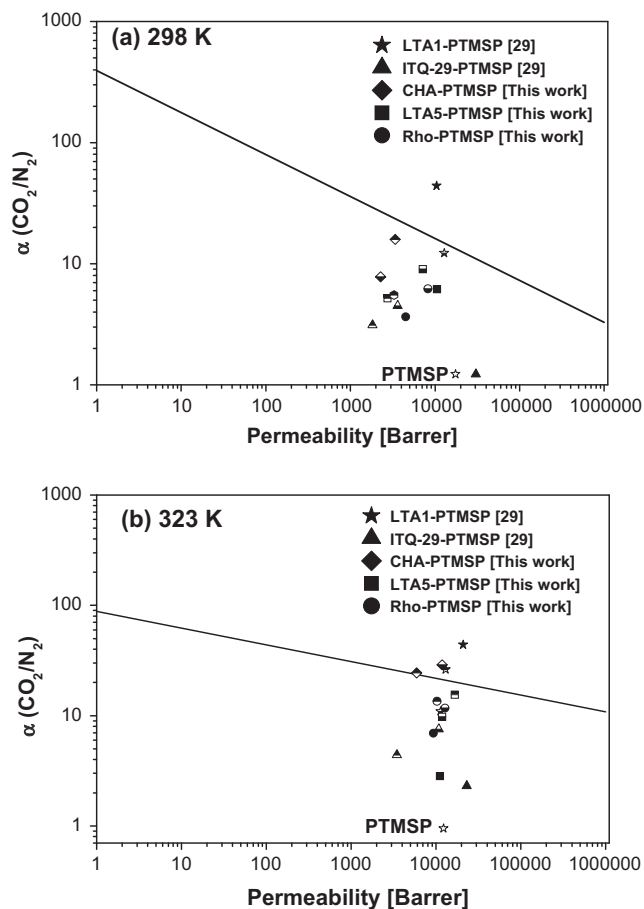


Fig. 7. Comparison of the permselectivity of the MMM prepared in this work at 298 K (a) and 323 K (b), in comparison with the Robeson's upper bound for CO_2/N_2 gas pair separation at such temperatures [9,49]. Void symbols account for pure PTMSP membrane data, half symbols represent 5 wt.% (◐) and 10 wt.% (◑) loadings, respectively, and full symbols, 20 wt.%.

the pure PTMSP membranes is plotted versus zeolite loading for the three different morphologies. At 298 K, the CO_2 permeability of both CHA and LTA5 PTMSP based MMM is enhanced with the filler content, while the best CO_2 permeability of Rho-PTMSP MMM at 298 K is obtained at a zeolite loading of 10 wt.%. On the other hand, at 323 K the CO_2 permeability of CHA and Rho PTMSP MMM decreases with zeolite loading, while the highest CO_2 permeability

through the LTA5-PTMSP MMM is obtained for a filler content of 10 wt.%, being higher than that of pure PTMSP membranes measured in the same conditions. At both temperatures the lowest decrease of CO_2 permeability with increasing zeolite loading is obtained for the LTA5-PTMSP MMM.

The effect of filler type and filler content on the CO_2/N_2 selectivity at 298 and 323 K has been also presented (Fig. 9(a) and (b)). The relative CO_2/N_2 selectivity to that of the pure PTMSP membranes is plotted as a function of zeolite loading and morphology. At 298 K, both the CO_2/N_2 selectivities of Rho and LTA5-PTMSP based MMM decrease with filler content, being the highest at a 5 wt.% zeolite loading, while the CO_2/N_2 selectivity of CHA-PTMSP MMM enhances with an increase in the filling. On the contrary, at 323 K the best CO_2/N_2 selectivity of CHA-PTMSP MMM is obtained at a filler content of 5 wt.%, while that of LTA5 and Rho-PTMSP based MMM increases up to a zeolite loading of 10 wt.%, decreasing again when the filler charge is raised to 20 wt.%, probably due to the appearance of voids. However, the CO_2/N_2 selectivity is considerably enhanced compared to that of the pure PTMSP membranes, up to a factor of 30.

The permeation tests carried out at different temperatures agreed with Arrhenius-type relationships, according to Eqs. (3) and (4) (not shown). Noteworthy, LTA5-PTMSP MMM give the highest permeabilities, probably because LTA5 zeolite has the largest pore size. This enhances the diffusivity contribution to permeation of LTA5-based MMM, compared with the others, because of the 3-dimensionally interconnected larger pores of the LTA5 zeolite particles [60]. The activation energies for permeation are -7.1 ± 1.4 and -12.6 ± 4.1 kJ mol^{-1} for CO_2 and N_2 permeation through pure PTMSP membranes, respectively, which agrees with other authors [57]; while the energies for diffusion are -7.12 ± 4.99 and -17.29 ± 8.34 kJ mol^{-1} for CO_2 and N_2 , respectively, also in agreement with other works [12,47]. The activation energies for permeation and diffusion through the MMM are presented in Table 3. The higher the temperature effect on the diffusion rate, the higher is the energy activation for diffusion and the higher the influence of diffusivity of permeation [47]. In this work, the MMM present positive values for the activation energy for permeation that are greater than that of the pure polymer, because the solubility of the Si/Al = 5 zeolites used as fillers is also playing a role. From Table 3, it is evident that the positive value of E_p in the membrane is accompanied by a positive value of E_D , only when the MMM start forming a dual phase structure and thus behaving like a pure inorganic membrane. A negative E_p value is accompanied also by a negative value of E_D for the better dispersed LTA5-PTMSP MMM at zeolite loadings of 5 and 10 wt.%, of lower particle size than CHA and Rho.

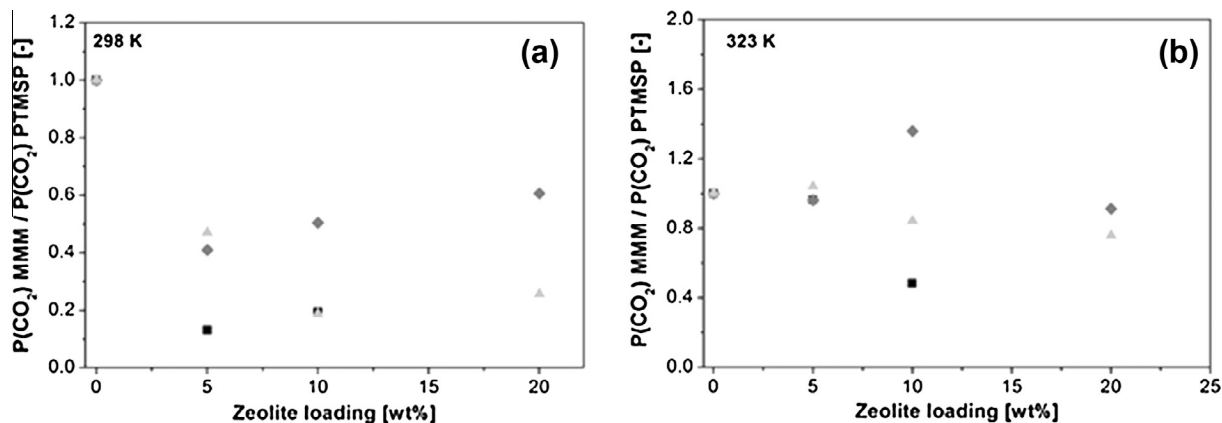


Fig. 8. Relative CO_2 permeability of the different MMM with respect to that of pure PTMSP membranes versus zeolite content at 298 K (a) and 323 K (b). CHA- (black), LTA5- (gray) and Rho- (light gray) based PTMSP MMM.

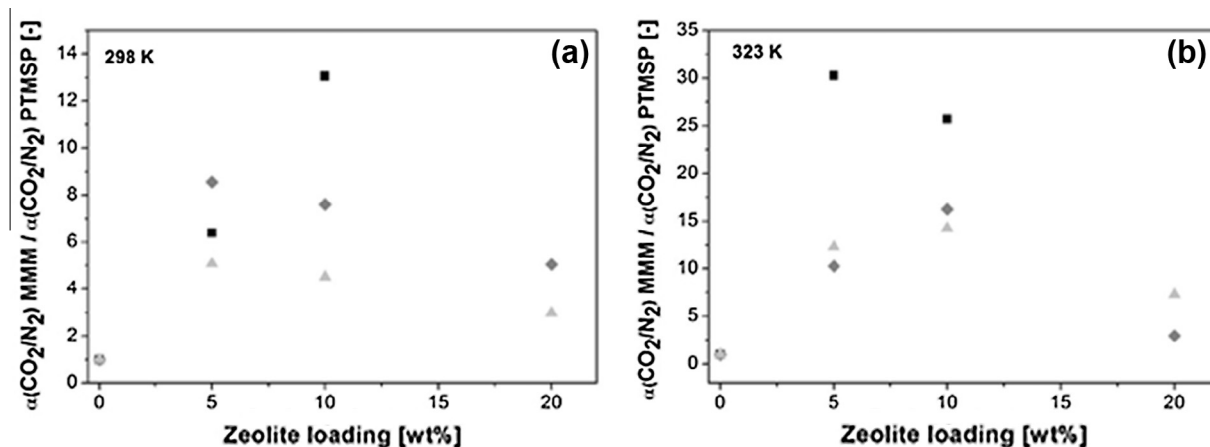


Fig. 9. Relative CO₂/N₂ selectivity of the different MMM with respect to that of pure PTMSP membranes versus zeolite content at 298 K (a) and 323 K (b). CHA- (black), LTA5- (gray) and Rho- (light gray) based PTMSP MMM.

Table 3

Activation energies of permeation and diffusion for CO₂ and N₂ through the PTMSP-based MMM.

Membrane	wt.% loading	E_p (kJ/mol)		E_D (kJ/mol)	
		CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
PTMSP	0	-7.10 ± 1.4	-12.6 ± 4.1	-7.12 ± 4.99	-17.29 ± 8.34
CHA-PTMSP	5	46.53 ± 14.72	12.13 ± 3.17	25.15 ± 8.89	12.85 ± 2.28
	10	16.53 ± 8.75	7.19 ± 2.67	25.15 ± 9.47	1.36 ± 0.30
LTA5-PTMSP	5	-11.23 ± 9.18	42.29 ± 13.05	-4.56 ± 2.61	28.25 ± 1.65
	10	18.76 ± 16.18	42.46 ± 15.17	21.18 ± 3.35	21.25 ± 2.92
	20	-5.88 ± 1.38	23.14 ± 16.14	-10.05 ± 1.54	43.96 ± 15.27
Rho-PTMSP	5	14.64 ± 3.68	-5.04 ± 0.69	15.50 ± 7.23	-12.35 ± 8.15
	10	26.43 ± 2.75	21.38 ± 8.54	22.94 ± 0.27	13.63 ± 3.21
	20	18.33 ± 4.51	10.14 ± 3.21	2.89 ± 0.67	13.04 ± 4.62

3.3. Mixed gas separation properties

Once the novel MMM were characterized, the MMM showing the highest separation ability of all studied in this work were those loaded with 5 wt.% regardless the type of zeolite. The separation of CO₂/N₂ gas mixtures at 12.5% CO₂ was measured at 333 K and 4 bar, which approaches real mixed gas separation in flue gas post combustion treatment. Results are collected in Table 4. The permeation was calculated from the mixed gas separation set-up in Fig. 3, by Eq. (6). Both CO₂ permeation and ideal selectivity of LTA5 and Rho-filled MMM were enhanced in mixed gas separation in comparison with single gas permeation experiments, whereas this was not observed when CHA was used as filler. The real separation factor was calculated using Eq. (7). The separation factor has lower values than the ideal selectivity, because the zeolites and MMM adsorb preferentially the CO₂ thus hindering the largest N₂ molecule diffusion through the membrane. This implies a final CO₂ percentage in the permeate of 46.8%, 43.4% and 42.0% and in

Table 4

CO₂/N₂ separation of 5 wt.% loaded MMMs at 333 K and 12.5% CO₂ in the feed mixture.

Zeolite filler	P(CO ₂) [Barrer]	P(N ₂) [Barrer]	Ideal selectivity, α	% CO ₂ in permeate	Separation factor (S.F.)
CHA	22,914	692	33.13	46.8	6.2
LTA5	27,249	1242	21.94	43.4	5.4
Rho	64,920	1308	49.65	42.0	5.1
Zeolite A ^a	112,627	1785	63.10	39.6	4.9

^a This experiment was carried out with the 20 wt.% loaded zeolite A in PTMSP, whose characterization was studied in a previous work [29].

the retentate 9.52%, 9.06% and 8.47% for CHA-PTMSP, LTA5-PTMSP and Rho-PTMSP, respectively. The CO₂ permeabilities are also enhanced as compared with the single gas permeation experiments, which proves the influence of diffusivity selectivity despite the preferential sorption for CO₂ over N₂ of both zeolites and MMM, as in other membrane systems [61].

4. Conclusions

In this work, mixed matrix membranes (MMM) have been successfully prepared using the highly permeable PTMSP polymer and small-pore zeolites with Si/Al ratio of 5, and topologies LTA, CHA and Rho, respectively, by the solution casting method. A filler loading of 5 and 10 wt.% in the PTMSP matrix provides good thermal stability as well as adhesion and dispersion throughout the MMM. The permselectivity of N₂ and CO₂, increased with the incorporation of all the zeolites. The CO₂ permeability through the membrane decreases, but the CO₂/N₂ selectivity is considerably improved, in consequence enhancing the CO₂ permselectivity. The adhesion at the highest filler loading of 20 wt.% is hindered by agglomeration and irregular particle orientation that causes voids appearance between the phases, as observed by XRD and SEM.

The increase in CO₂/N₂ permselectivity over the Robeson's upper bound for this gas pair mixture is enhanced when operation temperature is increased from 298 K to 333 K. This is attributed to the molecular sieving effect upon zeolite introduction, which was maintained even at increasing temperature. In this work, 5 wt.% CHA-PTMSP MMM surpasses the upper bound even at 323 K.

The 5 wt.% zeolite MMM performance was tested for the CO₂/N₂ mixture separation at 333 K. Mixed gas separation experiments

reveal similar CO₂ permeability and higher CO₂/N₂ ideal selectivity as in single gas permeation, and low real separation factor, thus proving the higher influence of diffusivity selectivity despite the preferential sorption for CO₂ over N₂ of both zeolites and MMM.

These results indicate the good compatibility between the Si/Al = 5 zeolite fillers and the PTMSP to produce novel membrane materials with improved permselectivity and the potential of these membranes to be used in CO₂ separation at higher temperature than conventional processes.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under project CTQ2012-31229 at the Universidad de Cantabria and MAT2012-38567-C02-01 and Severo Ochoa SEV-2012-0267 at the ITQ (UPV-CSIC) are gratefully acknowledged. A.F.B. and C.C.C. also thank the MINECO for the Early Stage Researcher (BES2013-064266) and “Ramón y Cajal” tenure-track (RYC2011-0855) contracts, respectively.

References

- [1] R.S. Haszeldine, Carbon capture and storage: how green can black be?, *Science* 325 (2009) 1647–1652.
- [2] E. Favre, Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: can gas permeation membranes compete with absorption?, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 50–59.
- [3] G.T. Rochelle, Amine scrubbing for CO₂ capture, *Science* 325 (2009) 1652–1654.
- [4] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes, *J. Membr. Sci.* 359 (2010) 126–139.
- [5] P. Luis, T.V. Gerven, B.V.d. Bruggen, Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2013) 419–448.
- [6] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture, *Chem. Eng. Proc.* 43 (2004) 1129–1158.
- [7] B.T. Low, L. Zhao, T.C. Merkel, M. Weber, D. Stolten, A parametric study of the impact of membrane materials and process operating conditions on carbon capture from humidified flue gas, *J. Membr. Sci.* 431 (2013) 139–155.
- [8] K. Ramasubramanian, H. Verweij, W.S.W. Ho, Membrane processes for carbon capture from coal-fired power plant flue gas: a modeling and cost study, *J. Membr. Sci.* 421–422 (2012) 299–310.
- [9] L.M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 390–400.
- [10] M. Rezakazemi, A.E. Amooghin, M.M. Montazer-Rahmati, A.F. Ismail, T. Matsuura, State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions, *Prog. Pol. Sci.* 39 (2014) 817–861.
- [11] R. Mahajan, W.J. Koros, Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2692–2696.
- [12] X.-Y. Wang, A.J. Hill, B.D. Freeman, I.C. Sanchez, Structural, sorption and transport characteristics of an ultrapermeable polymer, *J. Membr. Sci.* 314 (2008) 15–23.
- [13] K. Nakamura, T. Kitagawa, S. Nara, T. Wakamatsu, Y. Ishiba, S. Kanehashi, S. Sato, K. Nagai, Permeability of dry gases and those dissolved in water through hydrophobic high free-volume silicon- or fluorine-containing nonporous glassy polymer membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1133–1140.
- [14] L. Starannikova, V. Khodzhaeva, Y. Yampolskii, Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 183–191.
- [15] A. Morisato, H.C. Shen, S.S. Sankar, B.D. Freeman, I. Pinnau, C.G. Casillas, Polymer characterization and gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP], poly(1-phenyl-1-propyne) [PPP], poly(1-phenyl-1-propyne) [PPP], and PTMSP/PPP blends, *J. Polym. Sci. B* 34 (1998) 2209–2222.
- [16] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B.D. Freeman, I. Pinnau, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions, *Prog. Pol. Sci.* 26 (2001) 721–798.
- [17] C.E. Powell, G.G. Qiao, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 1–49.
- [18] T.C. Merkel, B.D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A.J. Hill, Sorption, transport and structural evidence for enhanced free volume in poly(4-methyl-2-pentene)/fumed silica nanocomposite membranes, *Chem. Mater.* 15 (2003) 109–123.
- [19] W. Yave, K.-V. Peinemann, S. Shishatsky, V. Khotmiskiy, M. Chirkova, S. Matson, E. Litvinova, N. Lecerf, Synthesis, characterization and membrane properties of poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) and its nanocomposite with TiO₂, *Macromolecules* 40 (2007) 8991–8998.
- [20] M. Woo, J. Choi, M. Tsapatsis, Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/MFI composite membranes for butane separations, *Micropor. Mesopor. Mater.* 110 (2008) 330–338.
- [21] J. Gascón, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado, J. Coronas, Practical approach to zeolitic membranes and coatings: state of the art, opportunities, barriers and future perspectives, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2829–2844.
- [22] C.I. Chaidou, G. Pantoleontos, D.E. Koutsonikolas, S.P. Kaldas, G.P. Sakellariopoulos, Gas separation properties of polyimide-zeolite mixed matrix membranes, *Sep. Sci. Technol.* 47 (2012) 950–962.
- [23] H. Karkhanechi, H. Kazemian, H. Nazokdast, M.R. Mozdianfar, S.M. Bidoki, Fabrication of homogeneous polymer-zeolite nanocomposite as mixed-matrix membranes for gas separation, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 885–892.
- [24] R. Mahajan, W.J. Koros, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1, *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 1420–1431.
- [25] D. Sen, H. Kalipcilar, L. Yilmaz, Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 194–2013.
- [26] Y. Li, W.B. Krantz, T.-S. Chung, A novel primer to prevent nanoparticle agglomeration in mixed matrix membranes, *AIChE J.* 53 (2007) 2470–2475.
- [27] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W.J. Koros, Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *J. Appl. Pol. Sci.* 86 (2002) 881–890.
- [28] J. Ahmad, M.B. Hägg, Effect of zeolite preheat treatment and membrane post heat treatment on the performance of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 163–171.
- [29] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia, A. Irabien, LTA/poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) mixed matrix membranes for high-temperature CO₂/N₂ separation, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015) 658–666.
- [30] C. Casado-Coterillo, J. Soto, M.T. Jimaré, S. Valencia, A. Corma, C. Téllez, J. Coronas, Preparation and characterization of ITQ-29/polysulfone mixed-matrix membranes for gas separation: effect of zeolite composition and crystal size, *Chem. Eng. Sci.* 73 (2012) 116–122.
- [31] N. Kosinov, C. Auffret, G.J. Borghuis, V.G.P. Sripathi, E.J.M. Hensen, Influence of Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 484 (2015) 140–145.
- [32] E.J. García, J. Pérez-Pellitero, G.D. Pirngruber, C. Jallut, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia, Tuning the adsorption properties of zeolites as adsorbents for CO₂ separations: best compromise between the working capacity and selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 9860–9874.
- [33] M. Palomino, A. Corma, J.L. Jordá, F. Rey, S. Valencia, Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification, *Chem. Commun.* 48 (2012) 215–217.
- [34] M.M. Lozinska, J.P.S. Mowat, P.A. Wright, S.P. Thompson, J.L. Jorda, M. Palomino, S. Valencia, F. Rey, Cation gating and relocation during the highly selective “trapdoor” adsorption of CO₂ on univalent cation forms of zeolite Rho, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2052–2061.
- [35] E. Kim, T. Lee, H. Kim, W.-J. Jung, D.-Y. Han, H. Baik, N. Choi, J. Choi, Chemical vapor deposition on chabazite (CHA) zeolite membranes for effective post-combustion CO₂ capture, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 14828–14836.
- [36] S.I. Zones, Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of *N,N,N*-trimethyl-*l*-adamantammonium iodide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87* (1991) 3709–3716.
- [37] M.M. Lozinska, E. Mangano, J.P.S. Mowat, A.M. Shepherd, R.F. Howe, S.P. Thompson, J.E. Parker, S. Brandani, P.A. Wright, Understanding carbon dioxide adsorption on univalent cation forms of the flexible zeolite Rho at conditions relevant to carbon capture from flue gases, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17628–17642.
- [38] G. Clarizia, C. Algieri, E. Drioli, Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane, *Polymer* 45 (2004) 5671–5681.
- [39] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, New insights on CO₂-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs, *Langmuir* 26 (2009) 1910–1917.
- [40] J.G. Moscoso, G.J. Lewis, J.L. Gisselquist, M.A. Miller, L.M. Rohde, UZM-16: a crystalline aluminosilicate zeolitic material. WO Patent 03/068679, 2003.
- [41] T. Chatelain, J. Patarin, E. Fousson, M. Soudard, J.L. Guth, P. Schulz, Synthesis and characterization of high-silica zeolite RHO prepared in the presence of 18-crown-6 ether as organic template, *Micropor. Mater.* 4 (1995) 231–238.
- [42] E.L. Cussler, Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems, third ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2007, 631pp.
- [43] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, second ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, 411pp.
- [44] M.L. Chua, L. Shao, B.T. Low, Y. Youchang, T.-S. Chung, Polyetheramine-polyhedral oligomeric silsesquioxane organic-inorganic hybrid membranes for CO₂/H₂ and CO₂/N₂ separation, *J. Membr. Sci.* 385–386 (2011) 40–48.
- [45] C. Baerlocher, L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure-org/database/> (accessed 2015/06/29).
- [46] V. Nafisi, M.-B. Hägg, Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *J. Membr. Sci.* 459 (2014) 244–255.
- [47] J. Ahmad, M.-B. Hägg, Development of matrimid/zeolite 4A mixed matrix membrane using low boiling point solvent, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 190–197.
- [48] D.F. Sanders, Z.P. Smith, R. Guo, L.M. Robeson, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: a review, *Polymer* 54 (2013) 4729–4761.

- [49] B.W. Rowe, L.M. Robeson, B.D. Freeman, D.R. Paul, Influence of temperature on the upper bound: theoretical considerations and comparison with experimental results, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 58–69.
- [50] J. Qiu, K.-V. Peinemann, Gas transport properties of novel mixed matrix membranes with the organic filler trimethylsilyl-glucose, *Desalination* 199 (2006) 113–114.
- [51] M.G. Sürer, N. Bac, L. Yilmaz, Gas permeation characteristics of polymer–zeolite mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* 91 (1994) 77–86.
- [52] T.T. Moore, W.J. Koros, Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes, *J. Mol. Struct.* 739 (2005) 87–98.
- [53] Y. Li, T.-S. Chung, C. Cao, S. Kulprathipanja, The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyether sulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 45–55.
- [54] Z. Huang, Y. Li, R. Wen, M.M. Teoh, S. Kulprathipanja, Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES–zeolite 4 A mixed matrix membranes, *J. Appl. Pol. Sci.* 101 (2006) 3800–3805.
- [55] T.T. Moore, R. Mahajan, D.Q. Vu, W.J. Koros, Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, *AIChE J.* 50 (2004) 311–321.
- [56] M. Hussain, A. König, Mixed-matrix membrane for gas separation: polydimethylsiloxane filled with zeolite, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 561–569.
- [57] T.C. Merkel, R.P. Gupta, B.S. Turk, B.D. Freeman, Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.* 191 (2001) 85–94.
- [58] K. Friess, V. Hynek, M. Sipek, W.M. Kujawski, O. Vopicka, M. Zgazar, M.W. Kujawski, Permeation and sorption properties of poly(ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 418–427.
- [59] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, J. Song, N. Du, G.P. Robertson, M.D. Guiver, Gas transport behavior of mixed matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1), *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 280–287.
- [60] D. Bastani, N. Esmaeili, M. Asadollahi, Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 375–393.
- [61] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, Simultaneous separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by a high silica CHA-type zeolite membrane, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 159–165.

4.3. Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. RSC Adv. 5, 102350 – 102361.

Resumen

Se han preparado membranas mixtas (MMM) combinando una pequeña cantidad de líquido iónico muy absorbente y no tóxico, [emim][Ac] (LI) (5 m/m %), un biopolímero que proviene de recursos naturales abundantes, el quitosano (CS), y compuestos porosos metal-orgánicos de tamaño nanométrico (MOF), partículas de ZIF-8 y HKUST-1, para mejorar la selectividad de la matriz híbrida LI-CS. Los análisis termogravimétricos revelaron que la estabilidad térmica de las membranas fue mejorada por la influencia tanto del líquido iónico como del ZIF-8 o HKUST-1. Se mantuvo el contenido de agua de las membranas del 20% (m/m), lo que da idea del potencial de estos materiales para desarrollar membranas resistentes a alta temperatura y al agua para la separación de CO₂. Se realizaron experimentos de permeación de gases puros de CO₂ y N₂ en el rango de temperatura de 298 – 323 K, con el fin de comparar el comportamiento con las membranas previamente desarrolladas de LI-CS. El mejor comportamiento de permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/N₂ se obtuvo con las membranas que contenían un 10% (m/m) de ZIF-8 y un 5 % (m/m) de HKUST-1 junto con el LI y el CS. Los resultados obtenidos fueron de 5413 ± 191 Barrer y 11,5, y 4754 ± 1388 Barrer y 19,3, respectivamente. Esto se atribuye a la mejor adhesión y el menor tamaño de partícula del ZIF-8 que el de las partículas de HKUST-1, en comparación con la matriz continua de LI-CS, interpretado por los parámetros de solubilidad de Hansen y los modelos basados en Maxwell modificados para tener en cuenta la rigidez, el bloqueo de poros y la cristalinidad de la matriz de CS, con predicciones bastante precisas.

Original abstract

Mixed matrix membranes (MMMs) have been prepared by combining a small amount of highly absorbing non-toxic ionic liquid, [emim][Ac] (IL) (5 wt.%), a biopolymer from renewable abundant natural resources, chitosan (CS), and nanometre-sized metal-organic framework (MOF) ZIF-8 or HKUST-1 particles to improve the selectivity of the IL-CS hybrid continuous polymer matrix. The TGA revealed that the thermal stability has been enhanced by the influence of both IL and ZIF-8 or HKUST-1 fillers, while keeping a water content of around 20 wt.%, which suggests the potential of such materials for developing high temperature water resistant membranes for CO₂ separation. The CO₂ and N₂ single gas permeation performance was tested at temperatures in the range of 25 – 50 °C, to compare with the previously reported IL-CS hybrid membranes. The best CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity performance is obtained for 10 wt.% ZIF-8 and 5 wt.% HKUST-1/IL-CS membranes, as high as 5413 ± 191 Barrer and 11.5, and 4754 ± 1388

Barrer and 19.3, respectively. This is attributed to a better adhesion and smaller particle size of ZIF-8 than HKUST-1 nanoparticles with respect to the IL–CS continuous matrix, as interpreted by Hansen solubility parameters and Maxwell-based models, modified to account for rigidification, pore blockage and crystallinity of the CS matrix, with very accurate predictions.



Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 102350

Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation

Clara Casado-Coterillo,^{*a} Ana Fernández-Barquín,^a Beatriz Zornoza,^b Carlos Téllez,^b Joaquín Coronas^b and Ángel Irabien^a

Mixed matrix membranes (MMMs) have been prepared by combining a small amount of highly absorbing non-toxic ionic liquid, [emim][Ac] (IL) (5 wt%), a biopolymer from renewable abundant natural resources, chitosan (CS), and nanometre-sized metal-organic framework (MOF) ZIF-8 or HKUST-1 particles to improve the selectivity of the IL-CS hybrid continuous polymer matrix. The TGA revealed that the thermal stability has been enhanced by the influence of both IL and ZIF-8 or HKUST-1 fillers, while keeping a water content of around 20 wt%, which suggests the potential of such materials for developing high temperature water-resistant membranes for CO₂ separation. The CO₂ and N₂ single gas permeation performance was tested at temperatures in the range of 25–50 °C, to compare with the previously reported IL-CS hybrid membranes. The best CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity performance is obtained for 10 wt% ZIF-8 and 5 wt% HKUST-1/IL-CS membranes, as high as 5413 ± 191 Barrer and 11.5, and 4754 ± 1388 Barrer and 19.3, respectively. This is attributed to a better adhesion and smaller particle size of ZIF-8 than HKUST-1 nanoparticles with respect to the IL-CS continuous matrix, as interpreted by Hansen solubility parameters and Maxwell-based models, modified to account for rigidification, pore blockage and crystallinity of the CS matrix, with very accurate predictions.

This article can be cited before page numbers have been issued to do this please use: Casado-Coterillo, A. Fernández-Barquín, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas and Á. Irabien, *RSC Adv.*, 2015, DOI: 10.1039/C5RA19331A.

Received 19th September 2015
Accepted 18th November 2015

DOI: 10.1039/c5ra19331a

www.rsc.org/advances

Introduction

Post-combustion capture to separate CO₂ from flue gas in fossil-fuelled power plants is vital to tackle climate change issues. Although amine absorption is a mature technology widely available on the large scale, it presents several drawbacks in post-combustion, regarding steam regeneration, handling of corrosive liquids, amine losses, and a low temperature requirement for efficient separation. Its expensiveness leads to opportunities for new emerging processes for sustainable CO₂ capture. Membrane separation is a promising alternative to conventional absorption processes because of the simplicity and durability of operation, low footprint and eco-friendliness and potential lower energy cost than amine absorption, all of which favour their use in small-scale applications. Although polymeric membranes have been commercialised because of their relatively easy processing at low costs, due to their limited resistance to high temperature and usual inadequacy to high flow rates or sensitivity to clogging by dust, there is an absence of economy of scale and low CO₂/N₂ selectivity limitations.¹ Inorganic

membranes for CO₂/N₂ separation are inherently microporous and based on molecular sieving mechanisms, such as ceramic² and zeolite membranes.³ Permeability and selectivity are the fundamental parameters that characterise the gas separation through membrane materials. There is usually a trade-off between both parameters that was well described by Robeson in his upper bound.⁴ At large scale post-combustion capture, however, we have to deal with low CO₂ pressures of 0.15 bar, meaning low driving forces. High permeability becomes crucially important, while high selectivity would avoid pressure ratio dependence of membrane performance.⁵

Mixed matrix membranes (MMMs), where the combination of organic and inorganic materials has been proved as a promising way of merging and enhancing the properties of both phases, have been attracting interest in the last decades.^{6–10} Recently the MMMs devoted as CO₂ selective have been the object of an extended overview of CO₂ selective membranes.¹¹ New materials based on renewable resources are most recently sought for to avoid dependency on petroleum-based products. In order to overcome this trade off and obtain membranes with increased permeability and selectivity at the same time, the most important challenge on MMMs is the adhesion or compatibility between the components in order to form a homogeneous film with synergistic properties.

Room temperature ionic liquids (IL) combining good and tuneable solubility properties with negligible vapour pressure

^aDepartment of Chemical and Biomolecular Engineering, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain. E-mail: casadoc@unican.es; Tel: +34 942 20 6777

^bDepartment of Chemical and Environmental Engineering and Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

and good thermal stability have received much attention as an alternative to the existing CO₂ absorption solvents in membrane contactors. Supported ionic liquid membranes (SILM) were thus proposed to take advantage of high CO₂ absorption of non toxic ILs as a function of the type of anion was evaluated.¹² The large number of publications dealing with ILs in membranes for CO₂ separation has opened up the field for next generation membranes.⁸ In particular, the IL composed of the 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and acetate anion, [emim][Ac], is the IL with the highest reported CO₂ solubility even with increased temperature,¹³ as well as non-reported toxicity.¹⁴ MMMs consisting of polymerizable ionic liquids and free room temperature ILs have been proposed to improve the performance of SAPO-34-based membranes in CO₂/CH₄ separation,^{15,16} in the light of the outcome of PILs as promising materials for CO₂ capture¹⁷ and polymerised ionic liquids filled with RTILs were also proposed for CO₂/N₂ separation,¹⁸ but the selectivity was still low.

Chitosan (CS), poly[β (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose], is a linear polysaccharide obtained by deacetylation of chitin, abundant, cheap and acquired from renewable sources, *i.e.* the shell of crustaceans, as well as biodegradable, biocompatible, non-toxic and hydrophilic. The high hydrophilicity of CS makes it possible to hydrate and form water-swollen membranes with enhanced CO₂/N₂ permselectivity because of the high CO₂ solubility in water.¹⁹ Swollen CS-based membranes have been studied for CO₂/N₂ separation in facilitated transport, by humidification of the feed gas prior to entering the membrane module.²⁰ Its mechanical stability has nevertheless been tried to improve by coating on a porous polysulfone support,²¹ organic chemical crosslinking²² or physical mixing with zeolite particles.²³ Because of the strong H-bonds forming with the OH groups in the polymer chain, ionic liquids are considered as good solvents for polysaccharides,²⁴ and thus a good interaction with ILs was expected. With the aim of increasing mechanical and thermal stability of liquid membranes,²⁵ hybrid solid IL-CS membranes were recently reported by introducing a small amount of [emim][Ac] IL into the CS matrix, leading to a good adhesion with improved flexibility, as well as a decrease of the influence of temperature on CO₂/N₂ separation.²⁶ However, the selectivity was still below the Robeson's upper bound,⁴ by the increased amorphousness imparted by an IL into a semi-crystalline polymer matrix.²⁷ The incorporation of microporous titanosilicate ETS-10 nanoparticles into CS and IL/CS hybrid matrices was observed to increase tensile strength, and simultaneously and monotonously increased the CO₂/N₂ separation performance by the addition of the same IL and microporous titanosilicate ETS-10 (ref. 28) as in other 3-phase MMMs based on PILs, RTILs and molecular sieves.^{16,17,29}

Metal-organic frameworks (MOFs) have been proposed as promising fillers in MMMs for gas separation because their partly organic nature allows expectation of a higher compatibility with the polymer chains.³⁰ Adams *et al.*³¹ studied a MOF based on copper and terephthalic acid (TPA) that improved the performance of the pure polymer. HKUST-1 or Cu₃(BTC)₂ (copper(II)-benzene-1,3,5-tricarboxylate) is a 3D porous metal organic framework (MOF) with high CO₂ sorption ability and thermal

stability³² that was introduced in MMM for gas separation by Car *et al.*³³ ZIF-8 (Zn(2-methylimidazole)₂) belongs to the zeolite imidazole framework subgroup of MOFs with exceptional chemical and thermal stability. ZIF-8 has cavities of 11.6 Å connected through small apertures of 3.4 Å, which makes this material highly studied in hybrid membranes to enhance their molecular sieving ability. Yilmaz and Keskin provided a computational approach that allows developing MOF- and ZIF-based MMMs for CO₂/N₂ separation.³⁴ ZIF-8 nanoparticles may increase the free volume of low permeability Matrimid polyimide, at the expense of polymer plasticization and loss of selectivity.³⁵ Both HKUST-1 (ref. 36) and ZIF-8 (ref. 29 and 37) have been used with the aim of improving the plasticization resistance in polyimide membranes for CO₂ separation. The adsorption capacity of ZIF-8 increases in the presence of water.³⁸ For CO₂/N₂ separation, there is an urge to match high permeable polymers with intimate mixing fillers that are water and thermally resistant; in this light, ZIF-7 was added to PEBAX and PTMSP permeable polymers to produce a composite membrane with a CO₂ permeability of 145 Barrer and a CO₂/N₂ selectivity of 97.³⁹ Recently, as high as 35% ZIF-8 was loaded into PEBAX forming a dual layer membrane with increased CO₂ permeability and decreased selectivity, but long term stability under humid conditions.⁴⁰ The major challenge in MMMs is the adhesion between the phases. Therefore, a ZIF-8 loading of 18.9 wt% in the ionic polymer p[*bim*][NTf₂] has been reported to increase the CO₂ permeability of ionic polymer from 101 to 199 Barrer at a constant CO₂/N₂ selectivity of 20, at room temperature.²⁹ Molecular simulations have also been realised using ionic liquids embedded in Cu-BTC to study CO₂/N₂ or CO₂/CH₄ mixtures,⁴¹ and the CO₂ adsorption was recently analysed experimentally and validated by molecular simulation.⁴² Although small particle size ZIF-8 is better dispersed in the fabrication of MMMs for CO₂/CH₄, still particle modification protocols are needed to increase the selectivity from 19.4 to 28.5.⁴³

Therefore, in this work ZIF-8 and HKUST-1 nanoparticles, without the need of particle surface modification, were added at different loadings (5–20 wt%) into the IL-CS hybrid matrix to try to improve the CO₂/N₂ selectivity of the IL-CS hybrid membranes.²⁶ The 3-phase MMMs were characterised by single gas permeation of CO₂ and N₂ permeabilities as a function of temperature to study the thermal resistance of the membranes. Further characterisation was obtained from TGA, XRD and SEM analyses. The transport properties were fitted to Maxwell-based models as a function of temperature, type of filler and membrane morphology.

Materials and methods

Materials

Chitosan (CS, coarse ground flakes and powder, Sigma-Aldrich) with a deacetylation degree higher than 75 wt% and high viscosity was used as purchased. This CS product provides high density of amino groups for CO₂ separation.²⁰

Zeolite imidazole framework (ZIF-8) nanocrystals were prepared in aqueous solution as reported elsewhere.^{44,45} HKUST-1 or Cu₃(BTC)₂ powder was also prepared by a procedure described elsewhere.^{46,47} The average particle size and morphology observed by SEM are shown in Fig. 1, giving average values of 0.16 ± 0.02

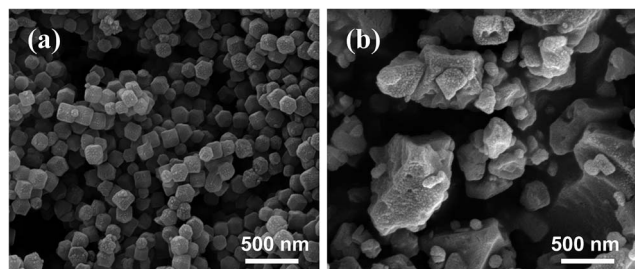


Fig. 1 SEM images of the ZIF-8 (a) and HKUST-1 (b) particles used in the 3-phase IL-CS based membranes preparation.

μm and $0.34 \pm 0.20 \mu\text{m}$ for ZIF-8 and HKUST-1, respectively, from a total measured population of 45 particles.

Methods

The procedure to prepare the MMM has been reported elsewhere.^{26,28} In a typical synthesis, CS 1.5 wt% was first dissolved in 2 wt% acetic acid (glacial, Panreac) aqueous solutions by stirring at 80 °C for 24 h under reflux. The CS solution obtained was filtered to remove insoluble impurities. At this point, the ionic liquid (IL, 97 wt%, Sigma Aldrich) was added in 5 wt% proportion with respect to the CS concentration in the solution, which was deemed the most thermally and mechanically stable in a previous work.²⁶ The mixture was stirred for 2 h. In the case of the MMMs, the HKUST-1 or ZIF-8 nanoparticle filler was first stirred in a 2–3 mL DI water before addition to the IL-CS solution, in 5–20 wt% content with respect to the total IL-CS organic composition, to study the influence of filler loading on membrane performance. Then, the 8 mL hybrid solution was stirred for 24 h and degassed in an ultrasound bath, before casting on a polystyrene Petri dish and evaporated at room temperature for 2–3 days. The membranes were then removed from the Petri dish. A 14.45 cm² membrane was cut from the film for gas permeation, neutralised in 1 M NaOH and rinsed with abundant distilled water. Excess water was carefully removed by blotting with a paper tissue before CO₂ and N₂ permeation tests. Once neutralised with NaOH solutions, there are OH and NH₂ available groups in the chain structure for interaction with CO₂ upon separation performance.

Characterisation

Thicknesses were measured with a IP-65 Digital Micrometer (Mitutoyo Corp. with an accuracy of 0.001 mm). The thicknesses of the membranes were measured in five points over the whole membrane surface after gas permeation experiments are collected in Table 2, as a function of membrane material composition. The average thickness of all the MMMs prepared in this work range from 90 to 146 μm , although there seems to be a slightly increasing trend with increasing particle loading.

The experimental density of the membrane films (ρ_m) was measured gravimetrically from the electronically measured weight of the circular film and the calculated volume of several membranes prepared under the same conditions at room temperature (20 °C).

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed in a DTG 60H Shimadzu instrument in air from 25–700 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ to study the thermal stability of the resulting membranes. The decomposition temperature was calculated as the temperature at which 5 wt% loss occurs.

The X-ray diffractograms (XRD) of the materials and membranes were collected in the range of 2θ 2.5–40° with a step of 0.03° on a D/max 2500 diffractometer (Rigaku, Japan) operating at 40 kV and 80 mA, equipped with rotating Cu anode and a graphite monochromator to select the Cu K α_1 radiation.

The ZIF-8 and HKUST-1 particles and MMMs were characterised by SEM using an Inspect F scanning electron microscope (HITACHI S2300, Japan). In order to observe the cross section of the MMMs, the membranes were fractured by immersion in liquid nitrogen and then 15 nm thick gold sputtered at 10 kV. To evaluate the dispersion of the particles within the membrane matrix, the metal cations were analysed by EDX mapping.

The water uptake of the IL-CS based membranes was measured in membrane pieces of 2 × 2 cm², after the neutralisation step in NaOH 1 M and thorough washing in DI water. The membrane pieces were immersed in DI water for 24 h. The wet weight was obtained by quickly blotting the piece of membrane onto a tissue paper to remove the excess of water. The total water uptake of the membrane material was calculated by the following equation,

$$W_U = 100 \times \left(\frac{w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}}{w_{\text{dry}}} \right) \quad (1)$$

where w_{dry} is the dry weight of the membrane, which in average was above 0.10 g for accuracy purposes, and w_{wet} , the weight of the swollen membrane (g).

The porosity of the membrane can be calculated from the volume occupied by water and the volume of the membrane, by taking into account the water density at 25 °C (0.997 g cm⁻³) and the density of the membrane in the dry state,²⁸ which was obtained gravimetrically from the circular membrane used in the permeation experiments. The void fraction, ϕ_v , can thus be calculated as

$$\phi_v = \left(\frac{w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}}{\rho_{\text{water}}} \right) + \frac{w_{\text{dry}}}{\rho_{\text{dry}}} \quad (2)$$

where ρ_{dry} is the density of the membrane in the dry state. The water content of the membranes was measured before and after every set of experiments (both gases, temperature range 25–50 °C) until constant values, so that the gas permeation runs were conducted under constant humid conditions.

Pure N₂ and CO₂ gas permeation was carried out in the home-made constant volume system shown in Fig. 2, in the temperature interval of 25–50 °C. Membranes were placed in the permeation cell, and tested for N₂ first and then for CO₂. In a typical run, both retentate and permeate sides of the membrane module were filled in for a few minutes. Then, all valves were closed and the vent valve was opened to remove the gas in the permeate side and create the driving force across the membrane. The initial pressure was monitored by a pressure transducer, p_0 , and the pressure difference was monitored along the experimental run by differential pressure transducer

(Omega, UK), Δp . In total, time an average single membrane spent in the permeation cell along all the experimental runs at least 12 h. An average of three single gas permeation experiments for each gas and membrane material were considered to account for reproducibility.

The permeability P_i of a pure gas component i through a polymer-based film is defined as follows

$$P_i = \frac{Q_i l}{A \Delta p_i} \quad (3)$$

where Q_i is the volumetric gas i ($i = \text{CO}_2$ or N_2 , in this work) flowing through the effective membrane area, A , at a Δp_i partial pressure difference, normalized by the membrane thickness, l . P_i is usually given in Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$), and is a first approximation to the transport properties of a certain membrane material.

The transport mechanism across dense polymeric membranes follows the solution-diffusion model,

$$P_i = D_i \times S_i \quad (4)$$

where diffusivity represents the kinetic transport across the membrane, in $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and solubility, the thermodynamic affinity of the membrane material for one of the components in the feed mixture, in $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$. The diffusivity coefficient is a kinetic term related to the energy necessary for a gas molecule to jump through the polymer matrix and the intrinsic degree of segmental packing. The permeability is calculated at steady state conditions, after the mass balance diffusion using the pressure data in the feed and permeate compartments in the constant volume gas permeation plant drawn in Fig. 2, leading to eqn (5), according to Cussler,⁴⁸

$$\ln \left| \frac{(p_{i,f} - p_{i,p})_0}{(p_{i,f} - p_{i,p})} \right| = \ln \left| \frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right| = \left(\frac{P_i}{l} \right) \beta_m t \quad (5)$$

where p_f and p_p are the feed and permeate pressure, respectively (Pa), l is the membrane thickness (m), and β_m is a geometric factor (m^{-1}) determined as

$$\beta_m = A_m \left(\frac{1}{V_f} + \frac{1}{V_p} \right) \quad (6)$$

where A_m is the membrane area (m^2), V_p and V_f the permeate and feed compartment volumes (m^3), respectively, with a value of $\beta_m = 110.76 \text{ cm}^{-1}$ in this work.

The solubility S_i correlates with the Hansen solubility parameters (HSP), which are being recently presented as a practical tool to predict the material compatibility leading to a good adhesion among the components⁴⁹ as well as preferential affinity for CO_2 and N_2 .⁵⁰ HSP are based on parameters from the dispersion, polar and hydrogen bonding cohesive energies, respectively, to identify the interaction between the components in a mixture and the gases and the blend, as

$$\delta^2 = \left(\frac{E_D}{V} \right)^2 + \left(\frac{E_P}{V} \right)^2 + \left(\frac{E_H}{V} \right)^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (7)$$

where δ is the total solubility parameter and V the molar volume, and the parameters are given in $\text{MPa}^{1/2}$. This total solubility corresponds to one point in the Hansen space, and the distance between two such points 1 and 2 is given by R_a , as follows,

$$R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (8)$$

The ideal selectivity is the intrinsic parameter describing the ability of a certain membrane material to separate a specific pair of gases and is usually calculated as the ratio of the single gas permeability of the high to low permeating gas, which for the CO_2/N_2 gas pair object of study, is

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (9)$$

Results and discussion

Fig. 3 shows the XRD diffractograms of the materials and membranes studied in this work. The broad peaks around 12° and 20° are attributed to the form I and II of pristine CS

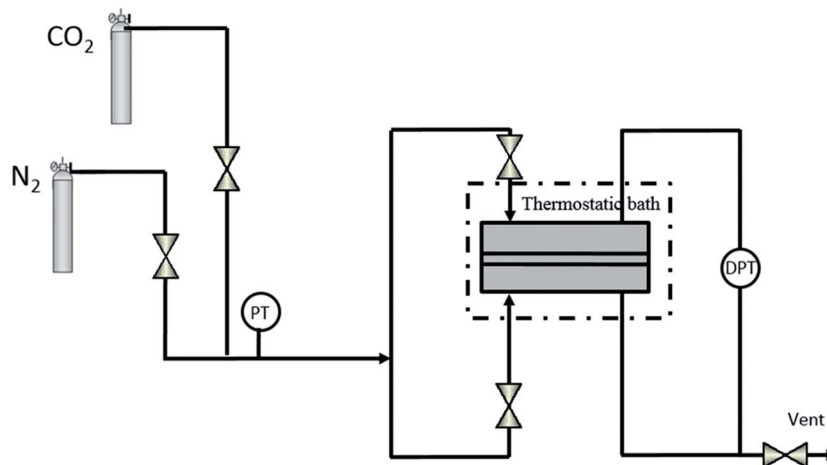


Fig. 2 Gas permeation constant volume setup.

polymer, accounting for the semicrystalline nature of CS,²⁸ are discerned in the CS membranes, whereas for the IL-CS membrane these peaks almost disappear. This is attributed to disruption of the semi-crystalline nature upon addition of the IL.⁵¹ The characteristic peaks of ZIF-8 and HKUST-1 are not discerned, not even at the highest loading of 20 wt% studied. This can be related to the nanometre size of the filler particles and to the good interaction and mixing at molecular level between the fillers and the CS-based matrix.⁵² Hao *et al.*²⁹ attributed the disappearance of ZIF-8 characteristic peaks at 7.2 and 10.4° to the destruction of the crystal structure at (001) and (002) by the acid environment induced by the IL, which in their case was [emim][BF₄]. This phenomenon was probably enhanced by the use of diluted acetic acid solutions employed on the preparation of the IL-CS-based casting solutions in this work. The ZIF-8 and HKUST-1 loading in the hybrid IL-CS matrix is quite low compared with other MOF MMMs reported in literature, where only MOF and ZIF loadings of 43 and 60 wt%, respectively,^{53,54} could be observed by XRD, therefore the XRD are not conclusive.³⁷

The HSP of the materials proposed in this work as components for the hybrid and MMMs are displayed in Table 1. The values of solubility and interaction distance demonstrate the preferential affinity of the materials for CO₂ vs. N₂, as well as a relatively good interaction between CS and IL, CS and ZIF-8 and CS and HKUST-1, even though ZIF-8 is more compatible to CS and IL than HKUST-1. Using the additive method we can predict the interaction distance of IL-CS-based hybrid membranes, with CO₂ and N₂ gases in a mixture, as $R_a = 20.1$ and 30.0 MPa^{1/2}, respectively, for IL-CS membranes. The conclusions of these calculations may be that the CO₂/N₂ separation performance of IL/CS hybrid membranes could be expected to improve by the addition of HKUST-1 or ZIF-8 particles, even without additional surface modifiers.

The smaller the solubility distance parameter R_a between two components, the better the compatibility. Therefore, since the R_a interaction distances between IL and ZIF-8 and HKUST-1 are

11.8 and 9.7 MPa^{1/2}, respectively, a better ZIF-8/CS adhesion can be expected in the 3-component MMM. The thermal stability of IL-CS-based membranes in Fig. 4 correlates with the matrix interaction. According to HSP calculations, ZIF-8 is more compatible with CS and IL than HKUST-1, which agrees with the slightly higher thermal stability observed by TGA (Fig. 4) of ZIF-8/IL-CS MMM than HKUST-1/IL-CS MMM, and Zhu-Ryberg *et al.* observations for CS-based nanocomposites.⁴⁹

The thermal degradation of the ZIF-8/IL-CS based membranes was measured by TGA in static air in the range 25 to 700 °C and represented in Fig. 4. The TGA curves follows the usual three steps of CS thermal degradation: a first step up to 119 °C corresponds to the removal of free water and is omitted from Fig. 4 to better observe the thermal changes on the new MMMs, taking into account the high water uptake of the CS-based membranes; a second step up to 427 °C for the removal of bound water and the start of deacetylation of the CS matrix; and a final decomposition step. The weight loss observed before 119 °C (not shown), as indicated, is attributed to the evaporation of adsorbed water, which increases from

Table 1 Hansen solubility parameters δ_D , δ_P , δ_H , and δ for pure CS,⁴⁹ [emim][Ac] IL,⁵⁵ HKUST-1,⁵⁶ ZIF-8 (ref. 57) and the interaction factor R_a with CS and IL (columns A and B, respectively)

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	R_a (-CS) A	R_a (-IL) B
CS	17.8	14.2	24.1	0	11.4
IL	14.2	8.8	17.0	11.4	0
HKUST-1	17.9	9.9	10.7	14.1	9.7
ZIF-8 ^a	20.8	8.6	16.4	11.2	11.8
CO ₂	15.7	6.3	5.7	20.5	11.9
N ₂	11.9	0	0	30.4	19.7

^a Because of lack of Hansen' solubility parameters available for ZIF-8, we take the parameters provided for the 2-methylimidazole (2MI) functional group as the one responsible in ZIF-8 for interactions with the other components.⁵⁷

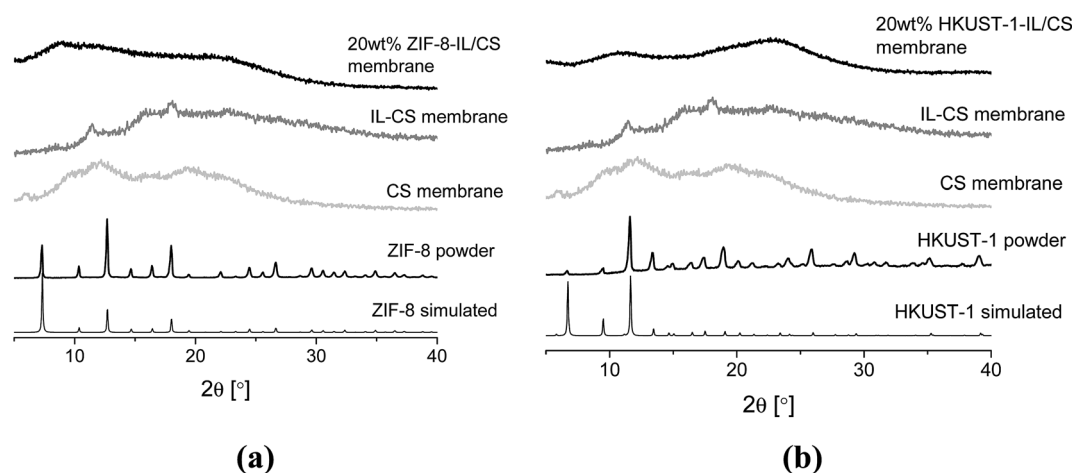


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ZIF-8 (a) and HKUST-1 (b) IL-CS based membranes. ZIF-8 and HKUST-1 powder diffractograms for ZIF-8 and HKUST-1 samples, respectively, are also shown for comparison. Simulated diagrams were obtained using DIAMOND 3.2k and CIFs 4118891 and 2300380 for ZIF-8 and HKUST-1, respectively.

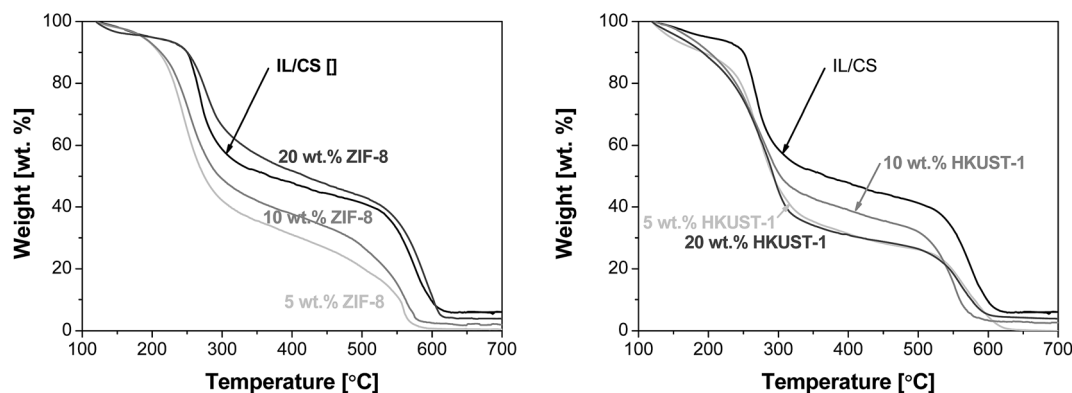


Fig. 4 Thermogravimetric analyses of the IL–CS-based membranes using ZIF-8 and HKUST-1 fillers.

0.22 wt% for the IL–CS membrane, in agreement with previous results,^{26,28} to 13.2, 25.4 and 46.1 wt% for the IL–CS-based membranes filled by 5, 10 and 20 wt% ZIF-8, respectively. The thermal decomposition temperature is included in Table 2. As the ZIF-8 content increased, the thermal decomposition temperature of the IL–CS-based membranes increased from 168 ± 32 °C to 186 ± 15 °C when increasing the ZIF-8 content from 5 to 20 wt%, probably because of the increasing interaction owed to increasing number of H-bonds and decreasing organic content in the membrane matrix.⁵⁸ The thermal decomposition of the HKUST-1/IL–CS MMMs is lower than ZIF-8/IL–CS MMMs and decreases at the highest loading under study. Membranes with 20 wt% HKUST-1 were very fragile and full of defects, which made their characterisation more difficult than the others. The glass transition temperature falls within the experimental error given the difficult observation of the midpoint in the second run curve of DSC analyses CS-based membrane samples,²⁸ thus these values are not reported here.

The dispersion and interaction between the components can also be observed after SEM in Fig. 5. Even at the low loading of 5 wt%, there is HKUST-1 particles sedimentation at the bottom during evaporation. However, the EDX mapping of 20 wt% MOF and ZIF/IL–CS MMMs (because of the difficulty of observing lower loadings) in Fig. 6(a) shows that the Cu presence is homogeneous all over the membrane matrix at a value of 19.6 ± 2.7 wt%, although not so uniformly as in ZIF-8-based membranes in Fig. 6(b). In the case of ZIF-8, EDX reveals a homogeneous dispersion of Zn all over the membrane matrix area and thickness, with an average value of 17.7 ± 0.1 wt% Zn. These values agree with the nominal loading of the MOF and ZIF in the MMMs. Since we cannot easily discern the nanometre size ZIF-8 particles by SEM, the image at 5 wt% ZIF-8 is omitted from Fig. 5.

The void volume fraction is a measure of the free volume that will be used to calculate the true volume fraction of the ZIF-8 or HKUST-1 filler particles dispersed in the MMM, to account for non-idealities in gas permeation performance, as will be shown below. As observed in Table 2, the void volume fraction decreased with both ZIF-8 and HKUST-1 content. The water uptake, which is a measure of hydrophilicity and swelling of the membrane calculated by eqn (1), followed the same trend as the

void volume fraction and thermal decomposition, in agreement with Bushell *et al.* for ZIF-8/PIM-1 MMMs.⁵³

The temperature does not affect the gas permeation through the IL–CS hybrid membranes used as base continuous membrane matrix in this work, in the range under study (25–50 °C).²⁶ In Fig. 7, the permeability and selectivity of the membranes under study are plotted against the Robeson's upper bound and including values in the temperature range from 25 to 50 °C.

The highest CO₂ permeability and CO₂/N₂ ideal selectivity were obtained for 10 wt% ZIF-8 and 5 wt% HKUST-1/IL–CS membranes, as 5413 ± 191 Barrer and 11.5, and 4754 ± 1388 Barrer and 19.3, respectively, at 50 °C and 2 bar. ZIF-8/PEBAX MMMs of similar morphology gave a maximum 1300 Barrer CO₂ and CO₂/N₂ selectivity of 32.3 at 25 °C and 2.6 bar, at the high ZIF-8 loading of 35%.⁴⁰ Hao *et al.*²⁹ reported, for the 3-phase ZIF-8/RTIL/PIL MMM, a CO₂ permeability of 902.4 Barrer and a CO₂/N₂ selectivity of 21, at 35 °C and 3.5 bar, for the high loading of 25.8 wt%. The performance of HKUST-1 membranes is as expected given the fact that the small triangular windows connecting the main channels and the unsaturated Cu atom in

Table 2 Morphological properties of ZIF-8/IL–CS membranes: measured density (ρ_m), void volume fraction (ϕ_v), calculated as in eqn (2), as well as thermal decomposition measured by TGA (Fig. 4), and total water uptake (eqn (1))

Membrane materials	Thickness (μm)	ρ_m (g cm^{-3})	ϕ_v (%)	T_d (°C)	Water uptake (%)
CS ²⁸	122 ± 4	0.73 ± 0.26	23	188	111 ± 29
IL/CS ²⁸	128 ± 4	1.11 ± 0.20	—	195	93 ± 21
5 wt%	90.4 ± 13	1.05 ± 0.08	37 ± 2.2	168 ± 32	58 ± 5
ZIF-8/IL–CS					
10 wt%	115 ± 5.2	1.09 ± 0.27	36 ± 10	185 ± 1.8	48 ± 6
ZIF-8/IL–CS					
20 wt%	125 ± 12	0.96 ± 0.26	24 ± 13	186 ± 15	26 ± 5
ZIF-8/IL–CS					
5 wt%	91.8 ± 2.7	1.09 ± 0.19	49 ± 9	146 ± 1.8	79 ± 29
HKUST-1/IL–CS					
10 wt%	120 ± 5.2	1.21 ± 0.46	42 ± 8	169 ± 27	69 ± 24
HKUST-1/IL–CS					
20 wt%	146 ± 9.3	1.10 ± 0.26	33 ± 7	155 ± 6	57 ± 35
HKUST-1/IL–CS					

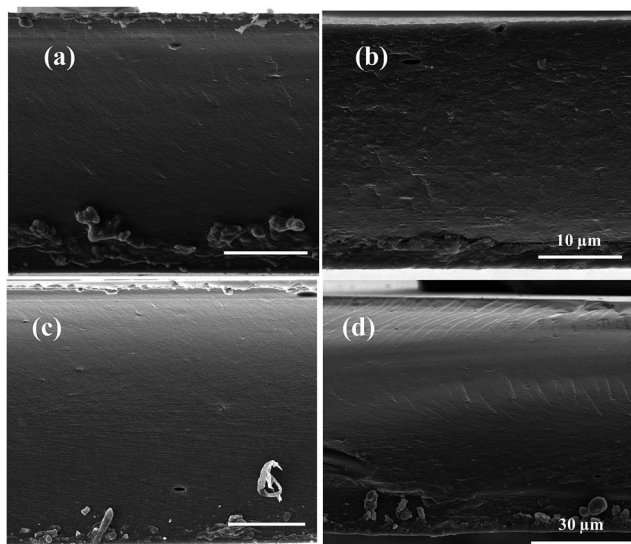


Fig. 5 SEM images of the cross sectional area of IL–CS-based MMMs filled by (a) 5 wt% HKUST-1 and (b) 20 wt% HKUST-1, and (c) 10 wt% ZIF-8 and (d) 20 wt% ZIF-8, respectively. Scale bar corresponds to 20 μm unless otherwise stated.

tetrahedral pockets (0.35 nm) is very similar to the pore size of ZIF-8 (0.34 nm).⁶⁰ The nominal loading at which defects appear differ for ZIF-8 or HKUST-1/IL–CS MMMs because of the poorer interfacial contact of HKUST-1 than ZIF-8. Although the CO_2/N_2 ideal selectivity obtained in this work is low, the separation performance of 10 wt% ZIF-8 and 5 wt% HKUST-1/IL–CS MMMs increases with filler and temperature, thus differing from the IL/CS membranes,²⁶ where the CO_2/N_2 selectivity was 4.25 ± 0.5 and independent of temperature in the range under study.

The increase in permselectivity is attributed to the good adhesion and compatibility between the IL, the microporous particles and the polymer matrix,²⁹ in agreement with the R_a interaction distances calculated from HSPs (see Table 1). The compatibility between MOF and polymer matrix is higher for the IL–CS hybrid matrix than the pristine CS polymer, and 2-component MOF/CS MMMs did not surpass an ideal CO_2/N_2

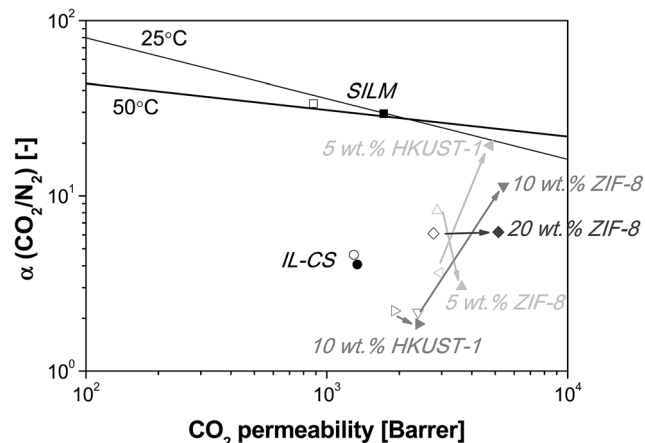


Fig. 7 IL/CS-based membranes versus Robeson's upper bound for the CO_2/N_2 gas pair separation at 25 °C (ref. 4) and 50 °C (ref. 59) with different loadings of HKUST-1 (5, 10 wt%) and ZIF-8 (5, 10, 20 wt%). Supported Ionic Liquid Membrane (SILM) data are collected from Santos *et al.*²⁵ and RTIL/CS hybrid membranes from Santos *et al.*²⁶ for comparison purposes. Temperature = 25 °C (void symbols) and 50 °C (full symbols). Arrows show the evolution of each membrane material with increasing temperature.

selectivity of around 2 (not shown). The best permselectivity is obtained at higher ZIF-8 (10 wt%) than HKUST-1 (5 wt%) loading, because the affinity of HKUST-1 with IL and CS is lower than that of ZIF-8, as discussed above.

The influence of temperature through novel MMMs at increasing filler loading is probably due to the creation of bypassing channels connecting the existing voids between the dispersed particles and the continuous matrix. The following study aims to observe how the temperature affects gas permeation from the point of view of the compatibility and adhesion of the components on membrane performance. In order to analyse the effect of temperature on membrane morphology and performance, several theoretical models are available to validate mathematically the gas transport properties of MMMs. Many researchers have tried to understand the influence of the morphology of MMMs on their separation performance, based

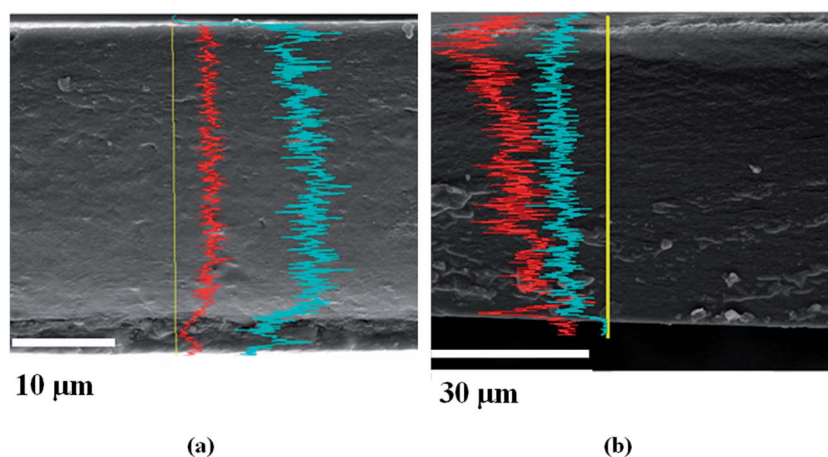


Fig. 6 Electron images of HKUST-1 (a) and ZIF-8 (b) based IL–CS MMMs, at 20 wt% particle loading.

only on the interaction between the phases, and several reviews have been published recently to compare the different models,^{61–63} with their advantages and limitations, especially using glassy polymers and zeolite filler particles.⁶⁴

The most generalized models are those based on Maxwell equations, which have been recently extended to 3-phase MMM consisting of the dispersion of a small amount of solid dispersed fillers in a continuous polymer matrix and introducing an IL as liquid phase to improve the interaction among the other phases.^{15,29}

Maxwell model is the most commonly used to predict the permeability through a dilute suspension of spherical fillers in a continuous polymer matrix, by the following equation,⁶⁵

$$P_{\text{eff}} = P_c \left[\frac{nP_d + (1-n)P_c - (1-n)\phi_d(P_c - P_d)}{nP_d + (1-n)P_c + n\phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (10)$$

The general assumption when the fillers can be estimated as ideal spherical-like inserts, as is the case of IL, ZIF-8 and HKUST-1 in the present work, is $n = 1/3$, which converts eqn (10) to the most popular expression of Maxwell model,

$$P_{\text{eff}} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (11)$$

where ϕ_d is the volume fraction of the filler in the MMM.

When $n = 1$, eqn (10) corresponds to the mass transport takes place by a series mechanism through the phases,

$$P_{\text{eff}} = \frac{P_c P_d}{\phi_c P_d + \phi_d P_c} \quad (12)$$

where P_c and P_d are the single component permeabilities of the polymer and filler phases.

When $n = 0$, eqn (10) describes the effective permeability through the MMM usually takes into account a two-layer transport mechanism, that is, both phases are supposed to work in parallel to the flow direction, as

$$P_{\text{eff}} = P_c \phi_c + P_d \phi_d \quad (13)$$

The density values of the single components in the MMMs is 1.43 g cm⁻³ for CS,⁶ 1.03 g cm⁻³ (ref. 66) for the IL. The densities considered for the ZIF-8 and HKUST-1 dispersed particles are the calculated crystallographic values, 0.93 and 1.032 g cm⁻³, respectively. For the 3-phase MMM reported in this work, P_c is the permeability measured through the IL-CS based membranes as reported in a previous work²⁶ and P_d is taken from the literature on pure ZIF-8 membrane layers, as 4390 and 180 Barrer for CO₂ and N₂, respectively.⁵³ For HKUST-1-IL/CS MMM, the P_d values are taken from Varela-Guerrero *et al.*,⁶⁷ as 37 313 and 2985 Barrer for CO₂ and N₂, respectively.

ϕ_d is the true filler volume fraction calculated from the void fraction in Table 2 and the nominal filler volume fraction obtained from the densities of the components and the composition of the casting solution,

$$\phi_d = \phi_d^N (1 - \phi_v) \quad (14)$$

The accuracy of these model equations to adjust the experimental data are evaluated by the minimized average absolute error, AARE, between the calculated and experimental permeability for CO₂ and N₂, respectively, as

$$\%AARE = \frac{100}{NDP} \sum_{i=1}^{NDP} \left| \frac{P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (15)$$

where NDP is the number of data points, which in this work is taken as 2–3, to consider only the reproducible experimental runs.

We have observed that these simple Maxwell equations only provide an acceptable prediction in the case of N₂ permeability, which may be due to the sensitivity of the permeation measurement, *i.e.* N₂ permeability is much lower than CO₂ permeability. In general, the AARE is an average of 20% for IL/CS hybrid membranes and 40% for ZIF-8 and HKUST-1-filled IL/CS MMMs, slightly reduced upon increasing temperature from 25 to 50 °C.

Therefore, we have applied the extended modified Maxwell equation to grasp the influence of the interparticle distance and compatibility of the materials, as well as other non-idealities such as gas molecular size, polymer chain rigidification,⁶⁸ pore-blockage⁶⁹ or the crystallinity⁶⁵ of the polymer matrix when introducing porous inorganic particles into a semi-crystalline polymer as continuous matrix. The modified model considers a three pseudo-phase system accounting for the inorganic dispersed filler, the polymer continuous matrix and the interface voids. The permeability $P_{3\text{MMM}}$ of this system is obtained by applying eqn (11) twice, first to predict the permeability through the “pseudo-insert” phase,

$$P_{\text{eff}} = P_1 \left[\frac{P_d + 2P_1 - 2\phi_s(P_1 - P_d)}{P_d + 2P_1 + \phi_s(P_1 - P_d)} \right] \quad (16)$$

where P_1 is the permeability of the interphase, and ϕ_s is the volume fraction of the insert phase within the “pseudo-insert” phase, given by

$$\phi_s = \frac{\phi_d}{\phi_d + \phi_1} = \frac{r_d^3}{(r_d + l_1)^3} \quad (17)$$

here, ϕ_d and ϕ_1 are the overall volume fraction in the membrane of the insert and the interphase, respectively; r_d is the insert radius and the interphase thickness is denoted l_1 . The value of the “pseudo-insert” permeability P_{eff} in eqn (16) is used again in Maxwell's model, to predict permeability $P_{3\text{MMM}}$ for the three-phase mixed matrix materials,

$$P_{3\text{MMM}} = P_M \left[\frac{P_{\text{eff}} + 2P_c - 2(\phi_d + \phi_1)(P_c - P_{\text{eff}})}{P_{\text{eff}} + 2P_c + (\phi_d + \phi_1)(P_c - P_{\text{eff}})} \right] \quad (18)$$

As $\phi_d + \phi_1$ approaches unity, the interphases of neighbouring insert particles overlap and the whole matrix is rigidified, leading to effective properties differing from the pure polymer. This chain rigidification is represented by the phenomenological parameter β , which in single gas permeation depends upon the nature of the gas molecule.⁶⁹

The semicrystalline nature of the base polymer is taken into account by a factor α , the volume fraction of the amorphous polymer responsible for gas transport,

$$\alpha = 1 - \chi \quad (19)$$

where χ is the crystallinity of the IL/CS hybrid membrane, measured as 0.18 from the FTIR spectrum.²⁸

$$P = S \times D = S^* \times D^* \times \alpha^2 = P^* \times \alpha^2 \quad (20)$$

The P_c in eqn (21) is replaced by the P^* obtained in eqn (20). Likewise, the interphase permeability, P_i , in eqn (16), accounting for the immobilization factor to represent the degree of rigidification in the inter-crystalline amorphous segments is now defined as,

$$P_c = P_c^* \alpha^2 / \beta \quad (21)$$

in order to consider the amorphous region that is the permeable region of the MMM.

Fig. 8 compares the calculated and experimental permeabilities as a function of temperature using this extended Maxwell model with the effect of the ZIF-8 particle size and loading as dispersed phase and the crystallinity of the hybrid IL/CS matrix as continuous phase. In this case, the AARE is below 0.07% in all cases. The phenomenological parameters describing the interphase thickness, l_i (μm), and immobilisation or rigidification factor, β , estimated from the minimisation of these AARE values, are collected in Table 3.

The interphase distances are independent of temperature and have values much lower than reported in the literature for zeolite-PES MMMs,⁶⁹ ITQ-29-polysulfone MMMs⁷⁰ or ZIF-20-polysulfone MMMs.⁷¹ This correlates with the relatively good compatibility of the chosen dispersed and continuous phases as hinted above by the Hansen' solubility theory. Although the R_a is somehow high compared to literature, the

ZIF-8 is as soluble in IL as in CS, in a larger degree than HKUST-1, suggesting a better affinity between ZIF-8 than HKUST-1 and the IL-CS hybrid matrix contradicts the CO_2 permeation performance of a membrane based in a semi-crystalline polymer.²⁶ The interphase distance for HKUST-1/IL-CS MMM at only 5 wt% particle loading is higher than the value obtained for the organic hybrid IL-CS matrix and this explains why no good membranes with this MOF could be processed at higher loadings. The chain immobilisation factors are very low for the IL-CS hybrid membranes, due to the good compatibility between IL and CS components, and they generally increase upon ZIF-8 loading, thus accounting for the rigidification that the ordered porous structure imparts to the continuous matrix. The interphase distance between the porous fillers and the continuous ionic polymer matrix predicted by this model agrees with other three-phase MMMs reported in the literature. Although in those cases where the continuous phase was composed of an ionic polymer and a room temperature IL, and SAPO-34 zeolite^{15,16} or ZIF-8 (ref. 29) as dispersed phases, the l_i and $\beta(\text{CO}_2)$ and $\beta(\text{N}_2)$ are larger than in the present work. We have also considered the crystallinity of the continuous matrix,⁶⁵ which decreases with the addition of even a small amount of IL.²⁸

As pointed out before, the IL may be acting as wetting medium between the ZIF-8 or HKUST-1 particles and the CS matrix, since the R_a distance between ZIF-8 or HKUST-1 with IL-CS material diminishes from the R_a distance with the pristine CS polymer, as calculated in Table 1. The good adhesion between the IL-CS continuous matrix and the ZIF-8 nanoparticles is slightly better than for the HKUST-1 nanoparticles, because of the similarity between ZIF-8 and the IL. This reason, together with the higher particle size of HKUST-1 causes that the best permselectivity of HKUST-1-based IL-CS MMMs is achieved at lower (5 wt%) loading than ZIF-8-based MMMs.

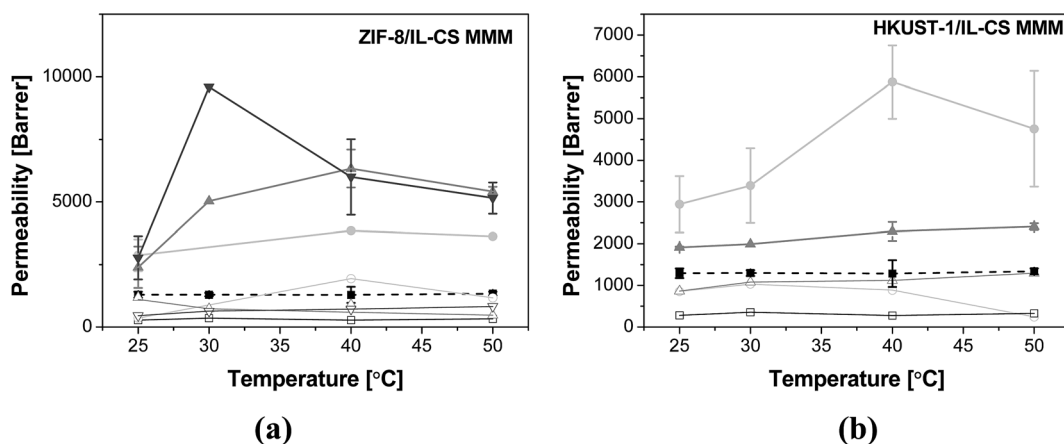


Fig. 8 Experimental CO_2 (■) and N_2 (●) permeability through ZIF-8/IL-CS MMMs at different loadings: 0 (black), 5 (light grey), 10 (grey), 20 (dark grey) wt%, respectively (a) and HKUST-1/IL-CS MMMs: 5 (light grey) and 10 (grey) (b). Lines correspond to extended modified model predictions after eqn (16)–(21): thick lines to CO_2 and thin lines to N_2 calculated permeabilities, respectively. Error bands are added to CO_2 permeability only for clarification purposes.

Table 3 Phenomenological parameters estimated by eqn (16)–(21) as a function of ZIF-8 or HKUST-1 loading and working temperature

T (°C)	l_1 (μm)	$\beta(\text{CO}_2)$	$\beta(\text{N}_2)$
5 wt% ZIF-8/IL-CS MMMs			
25	0.20	1.095	0.77
40	0.20	0.80	0.06
50	0.20	0.88	0.27
10 wt% ZIF-8/IL-CS MMMs			
25	0.15	0.46	0.23
30	0.15	0.25	0.46
40	0.15	0.19	0.44
50	0.15	0.24	0.66
20 wt% ZIF-8/IL-CS MMMs			
25	0.10	0.51	0.58
30	0.10	0.16	0.52
40	0.10	0.24	0.37
50	0.10	0.28	0.38
5 wt% HKUST-1/IL-CS MMMs			
25	0.46	0.37	0.34
30	0.46	0.40	0.36
40	0.46	0.23	0.32
50	0.46	0.30	1.40
10 wt% HKUST-1/IL-CS MMMs			
25	0.46	0.72	0.34
30	0.46	0.69	0.35
40	0.46	0.59	0.26
50	0.46	0.59	0.27

Conclusions

Three-component MMMs were prepared by adding a highly CO_2 absorbing non-toxic ionic liquid, [emim][Ac] (IL), a biopolymer from abundant natural resources, chitosan (CS), and MOF ZIF-8 or HKUST-1 nanoparticles to improve the selectivity of the IL-CS hybrid continuous polymer matrix. The increasing amount of ZIF-8 and HKUST-1 does not deteriorate the thermal stability of the hybrid IL-CS membranes, which allows expecting the potential of such materials for developing high temperature resistant membrane materials for CO_2 separation. This, together with the fact that the water content in the membrane is constant before and after the whole set of permeation runs allows expecting the potential of such materials for developing high temperature resistant membrane materials for CO_2 separation. The influence of the temperature and MMMs morphology on CO_2/N_2 separation performance was analysed. The adhesion between the phases in terms of the gas transport properties was interpreted by Hansen solubility parameters (HSP) and Maxwell-based models, modified to account for chain rigidification, pore blockage and crystallinity of the IL-CS matrix, with very accurate predictions. In particular, HSP approach reveals better ZIF-8 compatibility with CS and IL than HKUST-1, and the preferential affinity of the chosen components towards CO_2 vs. N_2 is confirmed. The best permselectivity membranes are the 10 wt% ZIF-8/IL-CS and the 5 wt% HKUST-1/IL-CS MMMs, where the separation efficiency increases in the

temperature range under study. This is due to the better affinity of ZIF-8, as predicted by HSP and confirmed by the extended modified Maxwell model with lower interphase thicknesses and chain rigidification factor for ZIF-8 than HKUST-1. To obtain performance enhancement and enable scale up of the separation process, scale down of the selective layer thickness is necessary and thus composite membranes composed of a thin hybrid selective layer coated on a robust porous supports are being studied in the laboratory and their performance will be reported in a future work.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for the project CTQ2012-31229 at the University of Cantabria, and MAT2013-40556-R, at the University of Zaragoza, is gratefully acknowledged. C. C. C. and A. F. B. also thank the MINECO for the Ramón y Cajal contract (RYC-2011-08550) and the post-graduate research grant (BES2013-064266), respectively, at the Universidad de Cantabria. Dr Sara Sorribas is gratefully thanked for her technical assistance on the XRD, SEM and TEM analyses. The microscopy work was done at the Laboratorio de Microscopías Avanzadas of the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA), and the XRD measurements were carried out at the Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) of the Universidad de Zaragoza.

References

- 1 K. Ramasubramanian, Y. Zhao and W. S. W. Ho, *AIChE J.*, 2013, **59**, 1033–1045.
- 2 C. Casado-Coterillo, T. Yokoo, T. Yoshioka, T. Tsuru and M. Asaeda, *Sep. Sci. Technol.*, 2011, **46**, 1224–1230.
- 3 J. Gascón, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado and J. Coronas, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 2829–2844.
- 4 L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, 2008, **320**, 390–400.
- 5 Y. Huang, T. C. Merkel and R. W. Baker, *J. Membr. Sci.*, 2014, **463**, 33.
- 6 J. K. Adewole, A. L. Ahmad, S. Ismail and C. P. Leo, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2013, **17**, 46–65.
- 7 Z. Dai, R. Noble, D. L. Gin, X. Zhang and L. Deng, *J. Membr. Sci.*, 2016, **497**, 1–20.
- 8 C. E. Powell and G. G. Qiao, *J. Membr. Sci.*, 2006, **279**, 1–49.
- 9 H. Mushardt, V. Kramer, D. Hülágü, T. Brinkmann and M. Kraume, *Chem. Ing. Tech.*, 2013, **86**, 83–91.
- 10 J. Caro and M. Noack, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **115**, 215–233.
- 11 M. Rezakazemi, A. E. Amooghini, M. M. Montazer-Rahmati, A. F. Ismail and T. Matsuura, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 817–861.
- 12 L. C. Tomé, D. J. S. Patinha, R. Ferreira, H. García, C. S. Pereira, C. S. R. Freire, L. P. N. Rebelo and I. M. Marrucho, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 110–113.
- 13 L. Gómez-Coma, A. Garea and A. Irabien, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **132**, 120–125.
- 14 M. Alvarez-Guerra and A. Irabien, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1507–1516.

- 15 Y. C. Hudiono, T. K. Carlisle, A. L. LaFrata, D. L. Gin and R. D. Noble, *J. Membr. Sci.*, 2011, **370**, 141–148.
- 16 D. F. Mohshim, H. Mukhtar and Z. Man, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **135**, 252–258.
- 17 S. C. Kumbharkar, R. S. Bhavsar and U. K. Kharul, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 4500.
- 18 B. J. Adzima, S. R. Venna, S. S. Klara, H. He, M. Zhong, D. R. Luebke, M. S. Mauter, K. Matyjaszewski and H. B. Nulwala, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 7967.
- 19 L. Liu, A. Chakma and X. Feng, *J. Membr. Sci.*, 2008, **310**, 66–75.
- 20 L. A. El-Azzami and E. A. Grulke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 894–902.
- 21 T. Kai, T. Kouketsu, S. Duan, S. Kazama and K. Yamada, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **63**, 524–530.
- 22 S. Xiao, X. Feng and R. Y. M. Huang, *J. Membr. Sci.*, 2007, **306**, 36–46.
- 23 M. B. Patil and T. M. Aminabhavi, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **62**, 128–136.
- 24 Z.-D. Ding, Z. Chi, W.-X. Gu, S.-M. Gu, J.-H. Liu and H.-J. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **89**, 7.
- 25 E. Santos, J. Albo and A. Irabien, *J. Membr. Sci.*, 2014, **452**, 277–283.
- 26 E. Santos, E. Rodríguez-Fernández, C. Casado-Coterillo and A. Irabien, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2015, **13**, DOI: 10.1515/ijcre-2014-0109.
- 27 S.-C. Lu and I. F. J. Vankelecom, *React. Funct. Polym.*, 2015, **86**, 117–124.
- 28 C. Casado-Coterillo, M. d. M. López-Guerrero and A. Irabien, *Membranes*, 2014, **4**, 287–301.
- 29 L. Hao, P. Li, T. Yang and T.-S. Chung, *J. Membr. Sci.*, 2013, **436**, 221–231.
- 30 B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon and F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **166**, 67–78.
- 31 R. Adams, C. Carson, J. Ward, R. Tannenbaum and W. Koros, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **131**, 13–20.
- 32 S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148–1150.
- 33 A. Car, C. Stropnik and K.-V. Peinemann, *Desalination*, 2006, **200**, 424–426.
- 34 G. Yilmaz and S. Keskin, *J. Membr. Sci.*, 2014, **454**, 407–417.
- 35 Q. Song, S. K. Nataraj, M. V. Roussanova, J. C. Tan, D. J. Hughes, W. Li, P. Bourgoïn, M. A. Alam, A. K. Cheetham, S. A. Al-Muhtaseb and E. Sivaniah, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8359–8369.
- 36 S. Shahid and K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, 2014, **470**, 166–177.
- 37 Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, D. S. Sholl and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, 2012, **401–402**, 76–82.
- 38 Z. Zhang, S. Xian, Q. Xia, H. Wang, Z. Li and J. Li, *AIChE J.*, 2013, **59**, 2195–2206.
- 39 T. Li, Y. Pan, K.-V. Peinemann and Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, 2013, **425–426**, 235–242.
- 40 V. Nafisi and M.-B. Hägg, *J. Membr. Sci.*, 2014, **459**, 244–255.
- 41 F. D. Silva, G. Magalhaes, E. Jardim, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, D. D. Azevedo and S. D. Lucena, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2015, **33**, 223–242.
- 42 J. M. Vicent-Luna, J. J. Gutiérrez-Sevillano, J. A. Anta and S. Calero, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 20762.
- 43 N. A. H. M. Nordin, A. F. Ismail, A. Mustafa, R. S. Murali and T. Matsuura, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 52530–52541.
- 44 Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Z. Hao and Z. Lai, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2071–2073.
- 45 P. Burmann, B. Zornoza, C. Téllez and J. Coronas, *Chem. Eng. Sci.*, 2014, **107**, 66–75.
- 46 L. H. Wee, M. R. Lohe, N. Janssens, S. Kaskel and J. A. Martens, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13742–13746.
- 47 S. Sorribas, A. Kudasheva, E. Almendro, B. Zornoza, O. Iglesia, C. Téllez and J. Coronas, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **124**, 37–44.
- 48 E. L. Cussler, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 3rd edn, 2007.
- 49 Y. Z. Zhu-Ryberg, U. Edlund and A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 1355.
- 50 C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters. A user's handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2007, p. 546.
- 51 H. Xie, S. Zhang and S. Li, *Green Chem.*, 2006, **8**, 630.
- 52 L. Casettari, D. Vllasaliu, E. Castagnino, S. Stolnik, S. Howdle and L. Illum, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 659.
- 53 A. F. Bushell, M. P. Atfield, C. R. Mason, P. M. Budd, Y. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebrov, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J. C. Jansen, M. Lanc, K. Friess, V. Shantarovich, V. Gustov and V. Isaeva, *J. Membr. Sci.*, 2013, **427**, 48–62.
- 54 M. J. C. Ordoñez, K. J. Balkus Jr, J. P. Ferraris and I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.*, 2010, **361**, 28–37.
- 55 P. Weerachanchai, Y. Wong, K. H. Lim, T. T. Y. Tan and J.-M. Lee, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 3580.
- 56 D. Elangovan, U. Nidoni, I. E. Yuzay, S. E. M. Selke and R. Auras, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 11136.
- 57 L. Pasetta, G. Potier, S. Abbott and J. Coronas, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 1724.
- 58 J. Wang, X. Zheng, H. Wu, B. Zheng, Z. Jiang, X. Hao and B. Wang, *J. Power Sources*, 2008, **178**, 9.
- 59 B. W. Rowe, L. M. Robeson, B. D. Freeman and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 2010, **360**, 58–69.
- 60 S. Basu, A. Cano-Odena and I. F. J. Vankelecom, *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **81**, 31–40.
- 61 H. Vinh-Thang and S. Kaliaguine, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 4980.
- 62 Y. Shen and A. C. Lua, *AIChE J.*, 2013, **59**, 4715.
- 63 B. Shimekit, H. Mukhtar and T. Murugesan, *J. Membr. Sci.*, 2011, **373**, 152.
- 64 S. A. Hashemifard, A. F. Ismail and T. Matsuura, *J. Membr. Sci.*, 2010, **347**, 53.
- 65 M. Shen, Y. H. X. Lin, B. Ding, L. Zhang and X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **127**, 2938.
- 66 J. Blath, N. Deubler, T. Hirth and T. Schiestel, *Chem. Eng. J.*, 2012, **181–182**, 152.
- 67 V. Varela-Guerrero, Y. Yoo, M. C. McCarthy and H.-K. Jeong, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 3938.

Paper

- 68 T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu and W. J. Koros, *AIChE J.*, 2004, **50**, 311.
- 69 Y. Li, H.-M. Guan, T.-S. Chung and S. Kulprathipanja, *J. Membr. Sci.*, 2006, **275**, 17.
- 70 C. Casado-Coterillo, J. Soto, M. T. Jimaré, S. Valencia, A. Corma, C. Téllez and J. Coronas, *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **73**, 116.
- 71 B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Téllez and J. Coronas, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 917.

4.4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. 2017. Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed- Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature. Chem. Eng. Technol. 40, 5, 997 – 1007.

Resumen

Las membranas MMM de Zeolita A/poli (1-trimetilsilil-1-propino) (Zeolita A/PTMSP) y [emim][Ac]/quitosano (LI-CS) son materiales con alta permselectividad de CO₂/N₂ incluso a elevada temperatura. Se ha analizado la escalabilidad a membranas asimétricas planas y a membranas de geometría de fibra hueca mediante un método simple de recubrimiento. Se ha evaluado su comportamiento en la separación de CO₂/N₂ a diferentes temperaturas. Las membranas compuestas resultantes exhiben una significativa mejora del flujo de permeación de CO₂ debido a que el espesor de la capa de la MMM se redujo en un 97% de membrana plana a geometría de fibra hueca en el caso de las membranas compuestas de LI-CS. La selectividad se mantuvo similar a la de las membranas planas no soportadas, demostrando que la compatibilidad entre los diferentes componentes del material de la membrana selectiva da lugar a una membrana compuesta libre de defectos, independientemente de la geometría y la temperatura.

Original abstract

Zeolite A/poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) (zeolite A/PTMSP) and [emim][Ac]/chitosan (IL-CS) are mixed-matrix membrane (MMM) materials with enhanced CO₂/N₂ permselectivity even at higher temperature. The scalability to asymmetric flat and hollow-fiber geometry by a simple dip-coating method was analyzed. The CO₂/N₂ separation performance was evaluated at different temperatures. The resulting composite membranes exhibit a significantly enhanced CO₂ permeation flux because the MMM layer thickness is reduced by 97% from flat to hollow fiber geometries in IL-CS composite membranes, while the selectivity is maintained similar to the self-standing membranes, thus proving that compatibility between the membrane component materials leads to a defect-free composite membrane, regardless the geometry and temperature.

Ana Fernández-Barquín^{1,*}
Clara Casado-Coterillo¹
Miren Etxeberria-
Benavides²
Jon Zuñiga²
Angel Irabien¹

Comparison of Flat and Hollow-Fiber Mixed-Matrix Composite Membranes for CO₂ Separation with Temperature

Zeolite A/poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) (zeoliteA/PTMSP) and [emim][Ac]/chitosan (IL/CS) are mixed-matrix membrane (MMM) materials with enhanced CO₂/N₂ permselectivity even at higher temperature. The scalability to asymmetric flat and hollow-fiber geometry by a simple dip-coating method was analyzed. The CO₂/N₂ separation performance was evaluated at different temperatures. The resulting composite membranes exhibit a significantly enhanced CO₂ permeation flux because the MMM layer thickness is reduced by 97% from flat to hollow-fiber geometries in IL-CS composite membranes, while the selectivity is maintained similar to the self-standing membranes, thus proving that compatibility between the membrane component materials leads to a defect-free composite membrane, regardless the geometry and temperature.

Keywords: CO₂ capture, High permeance, Mixed-matrix composite membranes, Post-combustion capture

Received: October 24, 2016; *revised:* February 13, 2017; *accepted:* February 21, 2017

DOI: 10.1002/ceat.201600580

1 Introduction

Post-combustion technology is the strategy with the greatest near-term potential in the CO₂ capture [1]. The research on membrane technology as a potential alternative option in post-combustion CO₂ capture has focused on two main lines: membrane material development and membrane engineering of the separation process.

Polymers are the most developed materials in CO₂ membrane material development. Despite the outcome of several commercial polymeric membranes, these are not yet an alternative to conventional technologies for the CO₂ postcombustion capture at industrial-scale facilities, due to the lack of productivity and separation selectivity [2]. This makes necessary a large number of membrane modules to provide the membrane area that could treat the large volume of flue gas in post-combustion processes, which requires higher investment [3].

Mixed-matrix membranes (MMMs) combine the molecular sieving properties of inorganic fillers with the processability of polymers to achieve a new hybrid homogeneous material with synergic mechanical and functional properties [4, 5]. Material selection for both polymer and fillers is a crucial aspect in the synthesis of MMMs [6].

For practical applications, membranes with high permselectivity and high thermal and mechanical stability are required. Synthesis of high-flux membranes with an asymmetric structure and the development of composite membranes may make membrane technology competitive with other conventional CO₂ capture technologies [7]. Asymmetric membranes can be comprised of an integrally skin layer generated on a porous

support of the same material, or composite membranes with a defect-free top thin dense layer on a porous support layer that is usually made of a different material [8]. A polymeric membrane with asymmetric structure is the most preferred material for industrial membrane-based gas separation applications [9].

The performance of a membrane separator for gas separation depends not only on permeability and selectivity, but also on membrane geometrical structure since processing membrane materials into practical geometries is as important as developing new membrane materials [10]. Asymmetric flat membranes where the costly CO₂-selective materials are coated as a thin layer on top of a robust, more economic support are a first step of the development. Moreover, the hollow-fiber (HF) membrane configuration allows a larger effective membrane area per module volume which results in greater process intensification and scalability [11].

Composite HF membranes (CHFMs) for CO₂ capture have been prepared by dip-coating as a more scalable way than spinning to obtain a thin layer of a permselective material on top of a processable, economic HF support [12]. This needs careful

¹Ana Fernández-Barquín, Dr. Clara Casado-Coterillo, Dr. Angel Irabien fbarquina@unican.es
Universidad de Cantabria, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Av. Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain.

²Miren Etxeberria-Benavides, Jon Zuñiga
Tecnalia Research and Innovation, Energy and Environmental Division, Pasealekua 2, 20009 Donostia-San Sebastián, Spain.

consideration of the porosity and pore size of the support to avoid penetration and minimize resistance to gas transport [8, 9, 11].

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) has gained attention in the last decades because it is the polymer with the highest reported permeability in spite of its glassy structure which leads to a low chain mobility and high glass transition temperature > 523 K, which makes it resistant at elevated temperatures [13]. Its high permeability comes with low ideal selectivity and decreases with time due to physical aging because of the relaxation of its large free volume, and, sometimes, chemical aging due to oxidation of the double bonds in the chain backbone [13, 14]. Efforts to limit physical aging have been addressed by MMMs and asymmetric configuration. In a previous work, the compatibility between fillers and PTMSP has been addressed by using porous zeolites, porous crystalline aluminosilicates whose Si/Al ratio can be tuned up to enhance PTMSP performance [15], while hardly influencing the uptake of CO_2 [16].

Chitosan (CS) is the deacetylated derivative from chitin, an abundant biodegradable natural polymer, cheap, and obtained from renewable sources. For the separation of CO_2 from flue gas effluents that contain water vapor, CS-based membranes have been studied using water as fixed carrier for CO_2 and water permeation, and the transport mechanism, i.e., solution diffusion + facilitated transport, has started to be investigated. The mechanical properties of CS are still a main drawback and authors have attempted to enhance the resistance by crosslinking, coating on a porous support, surface modification, and interfacial polymerization of a polyamide/CS blend on a polyethersulfone (PES) porous ultrafiltration (UF) membrane to improve stability [17].

Ionic liquids (ILs) possess both cation and anion parts and have been studied both as supported IL membranes and MMMs to enhance gas separation performance and mechanical resistance [18]. In a previous work, we have explored the hybridization effect of CS by introducing of 5 wt % 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [emim][Ac], a highly CO_2 -absorbing and nontoxic IL, which improved slightly the selectivity of pure CS membranes and removed the effect of temperature on CO_2/N_2 separation performance, thus giving scope for operating at temperatures up to 323 K [19].

The reports on MMMs have been mostly focused on dense flat homogeneous morphologies at a single temperature and pressure, and the advantages gave scope to an abundant literature [5]. Carruthers et al. explored the effect of the change of geometry on integrally skinned polymer membranes from dense to HF geometry [20]. MMMs in HF configuration have also been studied at laboratory scale for different polymer/filler combinations and dual-layer spinning processes [21], but still the formation mechanism is not well-known [22] and a completely dense (defect-free) selective layer is necessary to keep the selectivity of the material [23], usually needing caulking with silicone rubber [9, 24, 25].

In our previous works, we have investigated the performance of MMMs made from highly CO_2 -selective and permeable materials that overcome the Robeson upper bound [26] in self-standing configuration, in two approaches: (i) the selectivity and aging resistance of PTMSP has been improved by adding

small-pore zeolites of varying Si/Al ratio [15] and topology [27], and (ii) the thermal and mechanical resistance and selectivity of CS biopolymer has been improved by adding [emim][Ac] [19], microporous titanosilicate ETS-10 [28], and ZIF-8 and HKUST-1 nanoparticles [29]. The effect of temperature on CO_2/N_2 separation has been studied in the range 298–333 K and the highest CO_2/N_2 -permselective membrane materials were selected in this work to fully explore the effect of the change of geometry on membrane performance.

Therefore, the goal of the present work is to study the change of geometry of CO_2 -permselective and thermally resistant MMM self-standing materials as the coating layers on flat and HF polymer-compatible supports, taking into account the reduction of selective layer thickness and influence of temperature to keep the high permselectivity and thermal stability in advanced membrane configurations. Membranes were characterized by field electron scanning microscopy (FE-SEM) and N_2 and CO_2 permeation in the temperature range 298–333 K. The comparison of the performance of dense homogeneous flat, composite flat membranes, and composite HFs prepared and characterized under the same conditions enables analysis of the influence of geometry and temperature on membrane behavior.

2 Experimental

2.1 Membrane Preparation

2.1.1 Dense Membranes

Dense homogeneous flat membranes were synthesized by solution casting as reported in previous works [15, 29]. For PTMSP-based membranes, PTMSP (Gelest) was dissolved in toluene in a 1.5 wt % polymer solution, for one day at 333 K, before being dried at 343 K to remove possible impurities. The zeolites were dried at 373 K for several hours, then dispersed in the solvent for 2 h before adding the polymer solution. The nominal zeolite loading employed was 20 wt % to the PTMSP polymer ratio. The films were cast on glass Petri dishes and dried slowly at ambient conditions. Finally, the membranes were immersed in methanol for 5 min before the gas permeation tests, since this was the method that prevailed to assure that all PTMSP-based membranes were in similar initial conditions and thus guarantee reproducible permeation results [15].

For the CS-based membranes, the procedure was similar [29]. CS 1.5 wt % was first dissolved in 2 wt % acetic acid (glacial; Panreac) aqueous solutions by stirring at 353 K for 24 h under reflux. The obtained solution was then filtered to remove possible impurities. After this step, the IL 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (97 wt %; Sigma Aldrich) was added in 5 wt % proportion with respect to the CS concentration in the solution. For the preparation of HKUST-1/IL-CS membranes, the HKUST-1 nanoparticle fillers were first stirred in 2 mL of deionized water before being added to the IL-CS solution in 5 wt % loading with respect to the total IL-CS organic composition.

The dried membranes were removed from the Petri dish, neutralized in 1 M NaOH, and rinsed with abundant distilled

water before permeation experiments in order to ion-exchange the NH_3^+ functional groups of the polymer matrix [19, 29]. As the IL is in a very small proportion, i.e., 5 wt % to the total amount of solid membrane, it is not expected to be in the liquid form, but as a sort of binder between chains or nanoparticles as observed in previous works [28, 29].

The fillers used were zeolite A, with Si/Al = 1 (molecular sieves 4 Å; Aldrich) and an average particle size of 2.5 μm, nanometer-sized HKUST-1 particles (with an average particle size of 0.34 μm prepared by a procedure as described in [29], and the highly CO_2 -absorbing [emim][Ac] (97%; Aldrich), which had proved to enhance the CO_2/N_2 selectivity of the IL-CS hybrid membranes as well as the thermal and mechanical stability [19].

2.1.2 Composite Flat Membranes

Flat supports made of PES were purchased from PALL Corp. (USA) with porosities of 0.1 μm. A selected volume of the casting polymeric or hybrid solution was degassed in the ultrasound bath (SELECTA, Spain) for 10 min before coating the porous support.

For the preparation of asymmetric MMMs, the compositions were selected among the most CO_2/N_2 -permselective membrane materials from the dense membranes studied previously: 5 wt % HKUST-1/IL-CS/PES and 20 wt % zeoliteA-PTMSP/PES. Composite PTMSP/PES membrane was also prepared for comparison. In general, a known volume of the coating solution was cast on top of the PES support and allowed to dry slowly under ambient conditions, then removed from the glass plates when dried, similarly to the dense homogeneous flat membranes described above.

CS-based asymmetric membranes were prepared by a modified method after the interfacial polymerization (IP) reported to correct imperfections on the coating of semi-crystalline polymer composite membranes on porous polymer supports, although the uniformity of the skin layer thickness is difficult to control by this method [30, 31]. In this work, a modified IP method was used to prepare the CS and IL-CS composite membranes to avoid the formation of scales that appeared by simple coating. In this procedure, the organic phase, consisting of *n*-hexane with 0.1 % (m/m) of trimesoyl chloride (TMC), was first deposited on the support and, after drying at 323 K for 10 min, the hydrophilic phase composed of CS solution was coated over the other. The membrane was dried at room temperature for 48 h prior to a final drying step at 323 K for 90 min before characterization.

2.1.3 Composite Hollow-Fiber Membranes

Likewise, the same compositions accounting for the best selective membranes were used to prepare composite HF membranes by dip-coating. The HF supports selected were polysulfone (PSf) for the CS-based membranes and P84 for the PTMSP-based membranes, because of compatibility issues that will be discussed later. Both PSf and P84 HF supports were prepared at Tecnalia by conventional spinning techniques [32]. As

in the composite flat MMMs, the composite HF membranes were prepared by coating the selective solution, i.e., PTMSP, 20 wt % zeolite A/PTMSP, IL-CS, and 5 wt % HKUST-1/IL-CS, respectively, on the outer side of the HF support, with the extremes covered to prevent penetration in the lumen side. The HF supports were immersed in the selective coating solution for 60 s. The CHF membranes were dried for at least 24 h under the same conditions as the flat membranes, i.e., slow evaporation in fume-hood at room temperature, before they were subjected to a second coating. At this point, the number of coatings was studied for the first CHF, i.e., IL-CS-based membranes, observing that two coatings were necessary to obtain a smooth regular layer thickness. Finally, the composite HF membranes were dried for another 48 h at least, before testing the gas permeation performance.

2.2 Membrane Characterization

The pure gas permeance was measured using the experimental setup described previously [27], where a differential transducer (Omega, UK) measured the pressure difference between the feed and permeate sides, in order to determine the gas volume flowing through the membrane. The module is placed in a thermostatic bath in order to operate under isothermal conditions. The permeation cell, in the case of flat membranes, is composed of two stainless-steel compartments that are pneumatically pressed to each other by a Viton ring sealing the membrane. The effective flat membrane area is 15.55 cm². The composite HF membranes were sealed in 1/8-inch tubing using an epoxy resin adhesive [33], and placed in a stainless-steel permeation module. The effective length of the fiber was 20 cm, giving an effective area of 2.16 cm².

Gas permeation tests were carried out at a temperature range of 298–333 K. The gases were fed at 3 bar and the permeate was evacuated to create the pressure difference through the membrane.

A commonly accepted unit for gas permeability is the Barrer, where 1 Barrer = (cm³(STP) cm)/(cm²s cmHg) × 10⁻¹⁰. When the thickness is difficult to define, as is the case with asymmetric membranes, the pressure-normalized flux, or permeance ($J^1 = P_i/l$), is used instead. In this case, the gas permeation unit (GPU) is usually employed, defined as 1 GPU = 10⁻⁶ (cm³(STP))/(cm²s cmHg). The permeance ratio determines the selectivity of the separation for a component in a binary mixture:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{P_i}{l}\right)_{\text{CO}_2}}{\left(\frac{P_i}{l}\right)_{\text{N}_2}} \quad (1)$$

The membrane thickness of the dense homogeneous films and the overall thickness of composite flat membranes were determined by means of a digital micrometer (Mitutoyo digital micrometer, IP 65) whose precision is up to 0.001 mm.

1) List of symbols at the end of the paper.

The thickness of a defect-free composite membrane, i.e., membranes exhibiting near-intrinsic selectivity, is usually calculated from the ratio of the permeance of the asymmetric membrane and the permeability of the dense homogeneous film made of the same material, as follows [8, 9]:

$$l = \frac{P(\text{dense film})}{J(\text{asymmetric membrane})} \quad (2)$$

The cross-sectional area and morphology of selected membranes of each composition of the selective layer were observed by field electron scanning electron microscopy in the FE-SEM Carl Zeiss MERLIN™ equipment of the Universidad de Zaragoza. Sample specimens were prepared by freezing in liquid nitrogen before fracturing and sputtering with gold prior to observation. This allows observing the thickness of the selective layer of composite membranes, and comparison with Eq. (2) allows estimating the quality of the coating. In the case of the HF membranes and supports, two specimens were cut, from the top and bottom parts of the length of the fiber.

The viscosities of the solutions were measured at different temperatures using a rotational viscometer (Smart Series, Fungilab, Spain) with a shear rate of 20–100 rpm.

3 Results and Discussion

In this work, more permeable materials were used in the coated layer than the support with the aim to obtain a higher production rate of CO₂ while keeping the same value of CO₂/N₂ selectivity of the coating materials as in dense film configuration [10]. Permeability data through PTMSP, 20 wt % zeolite A/PTMSP, IL-CS, and HKUST-1/IL-CS unsupported membranes obtained in our laboratory have been previously reported [15, 29].

The permeance of CO₂ and N₂ through the porous PES (flat), PSf (HF), and P84 (HF) supports employed in this work at 298 K are presented in Tab. 1. It can be observed that the supports used in this work are not CO₂-selective and the selectivity is close to the Knudsen selectivity for the CO₂/N₂ gas pair (0.80), which means this is the gas transport mechanism dominating gas transfer through the support that only offers mechanical strength [8] and attributes any differences in permselectivity for the composite membranes' performance to the selective coated layer. Although the permeance through the supports used in this work is lower than some literature values, they are similar to others [8, 9, 12, 34–41], as collected in Tab. 1, probably because of the differences between considered thickness and measurement procedures from one work to another.

When the thin dense layer is prepared from materials with extremely high permeability [36, 42–44] it will be responsible of the molecular separation, while the bulk support layer provides mechanical strength with negligible mass transport resistance [42]. When selecting highly permeable materials as responsible of the transport mechanism to obtain high permeation flux, Kattula et al. [42] observed that the permeance can be enhanced by designing a selective layer with materials with superior permeability of the support, as well as reducing the

Table 1. Permeance of CO₂ and N₂ through the porous PES (flat), polysulfone (HF), polyimide (PI), and P84 (HF) supports at 298 K and 3 bar.

Support	J(CO ₂) [GPU]	J(N ₂) [GPU]	CO ₂ /N ₂
PSf (HF) [8]	3160	4700	0.67
PSf (HF) [12]	1.85	0.37	5.00
PSf (HF) [34]	19.88	–	–
PSf (HF) [35]	78.11	2.27	34.41
PSf (HF) [9]	69.66	18.78	3.71
PES (flat) [36]	235	276	0.85
PES (HF)[37]	–	1.6	–
P84 (HF) [38]	34	–	–
P84 (HF) [39]	4.9	1.5	3.27
P84 (HF) [40]	1.2	–	–
PI (HF) [41]	80	–	–
PES (flat) (this work)	12 ± 1.5	8 ± 0.6	1.5 ± 0.74
PSf (HF) (this work)	20 ± 2.8	17 ± 0.7	1.17 ± 0.18
P84 (HF) (this work)	40 ± 3.1	28 ± 0.5	1.43 ± 0.67

selective dense layer responsible of the separation mechanism. For the fabrication of thin CHF for CO₂ separation, it is usually necessary to provide a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) [45] or PTMSP [46] gutter layer to prevent penetration of the porous support by the selective material of the coated layer.

Considering the viscosity of the coating solution is essential to obtain a defect-free thin selective layer over all the support, especially in HF membrane geometry since it is important that the coating is homogeneously distributed not only on the perimeter of the fiber but also along the whole length [47, 48]. The concentration of the coating solution has a significant impact on the ultimate gas separation performance [49]. He et al. [50] reported that at a low concentration of sulfonated polyethersulfone (SPES) in the coating solution, the coating layers completely separate from the PSf support. Lasseguette et al. [44] showed that the thickness of a Newtonian fluid coating a fiber depends on the viscosity.

In this work, the viscosity of different CS and PTMSP solutions varying the mass concentration of the polymer at different temperatures was investigated. The shear rates were varied from 20 to 100 rpm and the viscosities were independent of the shear rate, which means that the solutions presented a Newtonian behavior. As a result, the values of the viscosities plotted in Fig. 1 were recorded at a shear rate of 100 rpm as a function of polymer mass fraction at different temperatures.

The increase of both CS and PTMSP mass fractions led to an increase of their viscosity following a classical experimental power law, in Eqs. (3) and (4), respectively [44]. As expected, the polymer solution viscosity decreased with rising temperature.

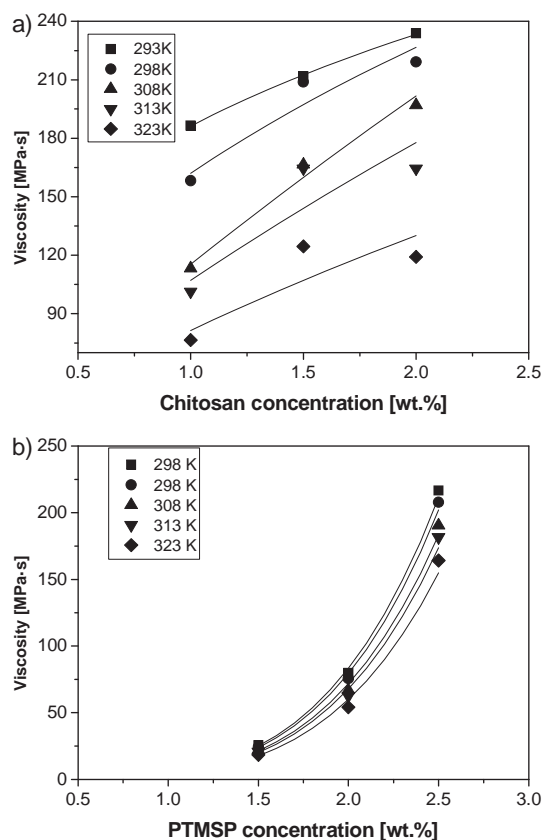


Figure 1. Viscosity of the solutions vs. polymer concentration: (a) CS, (b) PTMSP, and temperature.

$$\eta = 0.0382 \exp[\text{CS}]^{7.49 \times 10^5 \exp\left(-\frac{3.6 \times 10^4}{8.314T}\right)} \quad (3)$$

$$\eta = 0.11 \exp\left(\frac{9.11 \times 10^3}{8.314T}\right) [\text{PTMSP}]^{4.96 \exp\left(-\frac{4.2 \times 10^2}{8.314T}\right)} \quad (4)$$

Taking into account the viscosity of the solutions and seeking a compromise between the solution viscosity and the amount of polymer used, the concentrations of CS and PTMSP selected to prepare the coating solutions were 1.5 and 2 wt %, respectively, since PTMSP has a lower viscosity than CS. Besides, the P84 HF support was selected for PTMSP-based CHF membrane preparation for two reasons: (i) to avoid the support to be impregnated by the coating solution given the lower viscosity of the PTMSP-based solutions than those based on CS, since the P84 HF support does not have the voids that are present in the PSf HF structure, and (ii) the apparent collapse or contraction of the PSf HF by plasticization of the polymer after coating with PTMSP-based solutions. This phenomenon could be attributed to a plasticization of the HF support in the presence of toluene

that leads to a contraction of the polymer structure. On the other hand, the compatibility between CS and PSf has been reported in literature [51, 52].

Another important factor to be taken into account to obtain a defect-free composite membrane with selectivity close to the intrinsic selectivity of self-standing MMM and higher permeance (because of the lower thickness) was the minimum number of coating steps necessary. With this aim, the effect of the number of coatings of the IL-CS hybrid solution was studied. Fig. 2 shows that one coating with the IL-CS solution in PSf HF support is not enough to cover all the perimeter of the outer surface along the whole length of the fiber, the IL-CS layer being thicker at the bottom than the top of the fiber.

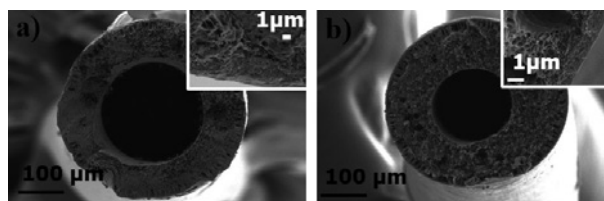


Figure 2. FE-SEM images of IL-CS composite HF membranes with (a) one coating, (b) two coatings. The inset shows a detail of the selective layer.

The permeation data in Tab.2 also demonstrates that one coating is insufficient to achieve a membrane as selective as the dense homogeneous unsupported IL-CS hybrid membrane [19, 29]. The thickness of the ZIF-8/6FDA-DAM layer coated on 6FDA-DAM HF membrane presented by Zhang et al. [10] has to be at least 7–12 μm to assure adhesion and avoid defects. The apparent thickness given in Tab.2 was calculated with Eq.(2). The IL-CS-coated layer is homogeneous and well adhered to the PSf HF support. Likewise, two coatings were necessary so that the material covers equally the whole length in CS/PSf CHF membranes [51] and the number of coatings and concentration of the coating solution on the PSf HF support observed a trade-off. Consequently, two coatings were used in the rest of the CHF membranes prepared and discussed further on.

Fig. 3 presents the FE-SEM images of the dense homogeneous flat (left), composite flat (center), and CHF (right) geometries prepared in this work. The IL-CS-based composite membrane morphology revealed a homogeneous dense layer for all the geometries (Fig. 3 a). In Fig. 3 b, the HKUST-1/IL-CS-based membranes are observed. The HKUST-1 nanoparticles were found homogeneously dispersed all along the perimeter of the outer layer of the CHF membrane, and very well dispersed in

Table 2. Influence of coating times with IL-CS hybrid solutions on the properties of composite HF membranes.

Solution concentration [wt %]	Viscosity [cP] (30 °C)	Coating times	Apparent thickness [μm]	J(CO ₂) [GPU]	α (CO ₂ /N ₂)
1.5	206.4	1	0.156	3120	1.35
		2	0.53	4226	2.48

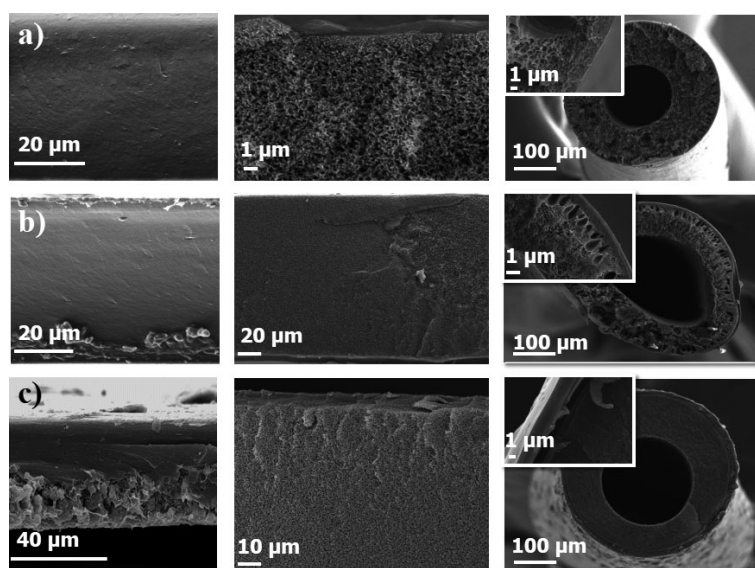


Figure 3. FE-SEM images of the membranes prepared from (a) IL-CS, (b) 5 wt % HKUST-1/IL-CS, (c) 20 wt % zeolite A/PTMSP selective layers. Left, medium, and right columns correspond to dense homogeneous flat, composite flat, and composite HF geometries, respectively. Details of the selective layers are zoomed in the insets.

the selective layer of the composite flat membrane, as the Cu from HKUST-1 was homogeneously distributed throughout the dense IL-CS unsupported membrane [29]. As to the zeolite A/PTMSP-based membranes (Fig. 3 c), the dual layer formation observed in the dense unsupported membranes seemed to be transformed in regularly dispersed circular sockets containing the zeolite A particles in the CHF morphology, as reported by Zhang et al. [10] for the ZIF-8 nanoparticles in 6FDA-DAM HF and attributed by those authors to the aggressive fracturing in liquid nitrogen prior to SEM observation. To improve zeolite dispersion in the PTMSP-based layer, the drying procedure was adapted as similar as possible to the dense homogeneous flat membrane [15] and selectivity was slightly improved, as discussed later.

Tab. 3 gives the selective layer thicknesses of the different membrane configurations studied in this work, both experimentally measured and calculated from Eq. (2) [8, 9]. The selective layer of an asymmetric MMM cannot be thinner than the diame-

ter of a single particle without creating undesirable membrane defects, and a “conceptually feasible” MMM HF should possess minimal skin thickness of < 200–500 nm to enable high permeance and reduced sheath layer thickness of < 1–5 mm and minimize membrane material cost [10].

From the measured values in Tab. 3, it can be concluded that the selective layer thickness is reduced by 97% from flat to HF geometry for the IL-CS-based composite membranes. The layer thicknesses of PTMSP- and zeolite A/PTMSP composite membranes only decreased by 90% and 85% from flat to fiber geometry, respectively. The thicknesses of the dense homogeneous self-standing membranes are also given for comparison. The selective layer thickness calculated from Eq. (2) provided more homogeneous values for the IL-CS based composite membranes than for the PTMSP-based composite membranes. This is attributed to higher compatibility between membrane material components in the first case that allows the translation to defect-free MMM composite membranes. This agrees with the calculation of the apparent thicknesses by Eq. (2), where the values of the calculated thickness agree better for the IL-CS-based membranes than for the PTMSP-based membranes, pointing to the

presence of pinholes in the latter case [24]. The least square minimum error between the calculated and measured effective thicknesses (not shown) are below 0.1% and 1.5% for IL-CS and PTMSP-based membranes, which is attributed to the fact that the Knudsen contribution to the flux appears in the zeolite A/PTMSP composite MMMs due to lower compatibility and apparition of pinholes.

The influence of temperature in the CO₂/N₂ gas separation performance of these membranes was analyzed in terms of single-gas permeance in the range from 298 K to 333 K. The CO₂ permeances as well as the CO₂/N₂ selectivities of the membranes in dense homogeneous flat, composite flat, and CHF geometries are collected in Tab. 4, with an experimental deviation < 15%. The CO₂ permeance increases significantly for the composite flat and HF geometries with respect to the corresponding dense homogeneous unsupported membrane of the same material. This enhancement is attributed to the reduction of the selective layer thickness shown in Tab. 3.

Table 3. Measured and calculated selective layer thicknesses of the different membranes prepared.

Selective membrane material	Measured selective layer thickness [μm]			Calculated effective selective layer thickness [μm]			
	Dense homogeneous flat	Composite flat	Composite HF	Composite flat (CO ₂)	Composite flat (N ₂)	Composite HF (CO ₂)	Composite HF (N ₂)
IL-CS	128 ± 4.0	16.75 ± 8.5	0.53 ± 0.1	13.66 ± 3.26	8.04 ± 1.03	6.5 ± 0.54	4.88 ± 0.51
5 wt % HKUST-1/IL-CS	91.8 ± 2.7	76.55 ± 23.3	1.89 ± 0.5	67.18 ± 15.42	51.94 ± 10.91	36.85 ± 4.9	45.79 ± 12.5
PTMSP	100 ± 31.6	76.15 ± 5.4	7.20 ± 1.7	131.9 ± 40.83	87.25 ± 28.17	306.85 ± 52.2	243.85 ± 59.29
20 wt % zeolite A/PTMSP	98.6 ± 23.6	45.55 ± 9.6	6.93 ± 1.5	57.59 ± 21.24	27.86 ± 13.13	145 ± 29.83	4.1 ± 2.41

Table 4. Dense homogeneous flat, composite flat, and composite HF membranes performance obtained at different temperatures.

Selective membrane material	T [K]	Dense homogeneous flat		Composite flat		Composite HF	
		$J(\text{CO}_2)$ [GPU]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$J(\text{CO}_2)$ [GPU]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$J(\text{CO}_2)$ [GPU]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
IL-CS	298	8.49 ± 1.65	2.66 ± 0.85	102.31 ± 3.22	2.31 ± 0.65	4226.42 ± 92.98	2.48 ± 0.91
	308	9.78 ± 1.79	2.96 ± 0.95	111.28 ± 4.25	2.26 ± 0.41	4533.96 ± 86.71	2.46 ± 0.91
	313	10.28 ± 2.17	3.25 ± 1.13	118.54 ± 2.55	2.32 ± 0.37	5096.23 ± 251.91	2.42 ± 0.84
	323	10.56 ± 2.79	3.04 ± 1.37	123.48 ± 6.96	2.14 ± 0.28	5679.25 ± 425.36	2.31 ± 0.73
5 wt % HKUST-1/ IL-CS	298	48.29 ± 4.32	9.68 ± 2.16	69.20 ± 2.47	3.37 ± 0.46	2244.44 ± 72.14	5.51 ± 0.35
	308	64.91 ± 7.46	11.85 ± 1.47	100.67 ± 10.46	4.39 ± 1.46	2492.59 ± 285.02	5.93 ± 1.98
	313	67.28 ± 9.46	7.20 ± 0.99	106.34 ± 7.56	4.44 ± 0.80	3506.35 ± 223.94	5.49 ± 1.70
	323	85.59 ± 6.49	6.90 ± 1.68	109.86 ± 6.55	3.90 ± 0.85	3186.24 ± 115.97	4.71 ± 1.73
PTMSP	298	180.01 ± 25.51	0.97 ± 0.15	128.56 ± 16.86	0.97 ± 0.16	1129.61 ± 266.34	1.15 ± 0.09
	308	179.30 ± 11.14	0.75 ± 0.14	109.05 ± 4.29	0.90 ± 0.12	1115.48 ± 362.66	1.38 ± 0.12
	313	160.62 ± 10.39	0.81 ± 0.14	107.26 ± 15.84	0.93 ± 0.12	574.59 ± 44.38	1.17 ± 0.24
	323	128.07 ± 13.04	0.96 ± 0.05	102.99 ± 20.78	1.18 ± 0.14	560.36 ± 19.36	1.45 ± 0.14
20 wt % Zeolite A/ PTMSP	298	105.74 ± 31.71	25.57 ± 11.67	159.50 ± 21.05	3.70 ± 1.04	1251.40 ± 159.57	7.06 ± 0.76
	308	119.71 ± 23.13	27.74 ± 9.82	176.51 ± 4.18	3.41 ± 0.84	1455.17 ± 48.76	6.90 ± 0.81
	313	149.07 ± 31.80	47.45 ± 13.90	202.77 ± 14.76	3.64 ± 1.02	1529.29 ± 47.71	7.12 ± 1.18
	323	212.58 ± 12.69	43.59 ± 3.53	334.16 ± 19.65	5.03 ± 0.89	1589.47 ± 33.74	7.15 ± 0.15

Since permeance is the ratio of permeability and layer thickness, the thinner the skin layer, the higher the permeance [25, 50]. In the case of IL-CS-based membranes, the CO_2 permeance at 298 K increases from 8.49 GPU in the dense homogeneous flat form up to 102 GPU and 4226 GPU in composite flat and composite HF configuration, respectively. This enhancement is maintained, in the same proportion, in all the temperature ranges studied. Furthermore, HKUST-1/IL-CS, PTMSP, and zeolite A/PTMSP membranes also present this increment of the CO_2 permeance up to two orders of magnitude.

Liu et al. [53] observed for semi-crystalline PEBA/PSf composite membranes that the temperature increase reduced the significance of plasticization, at the low pressure of CO_2 capture from flue gas in post-combustion processes [54].

Regarding selectivity, only in the IL-CS and HKUST-1/IL-CS membranes, the selectivity approaches the intrinsic selectivity of dense homogeneous flat membranes, so one can expect that a defect-free thin selective layer has been obtained in these cases.

In the case of PTMSP-based membranes, the selectivity and thermal stability of zeolite A/PTMSP MMMs was greatly improved in self-standing dense homogeneous membranes [15], but not transferred to flat composite or HF geometries because of lower compatibility between the particles and the polymer matrix than in the CS-based membranes, leading to the formation of pinholes. In both cases, the selectivity is still too low to be considered as membranes for CO_2 separation in

post-combustion processes, but the higher thermal stability, easy fabrication method, and reproducibility give scope for these membranes to be used as membrane contactors in CO_2 desorption at elevated temperatures [55].

Figs. 4 and 5 display Arrhenius plots of the PTMSP-based and IL-CS-based composite membranes in flat and HF geometries as a function of temperature. A good correlation is observed in all cases ($R^2 = 0.94 \pm 0.06$), i.e., the effect of temperature on gas permeance is well described in terms of an Arrhenius expression. Ji et al. [8] and Chen et al. [56] studied the effect of temperature on CO_2 post-combustion separation for polymer-blend composite HF membranes and found that gas permeance increased with higher temperature. Fig. 4 a demonstrates how the Arrhenius trend is followed by pure PTMSP unsupported and composite membranes, while Fig. 4 b presents an opposite effect of temperature in the permeance of zeolite A/PTMSP-based membranes.

The influence of temperature on zeolite A/PTMSP composite membranes is opposite to that of pure PTMSP composite membranes, as observed in dense homogeneous flat morphology [15]. In general, the composite MMMs show activated diffusion transport mechanism by the effect of porous zeolite within the selective layer [57].

Fig. 5 a illustrates the effect of temperature of IL-CS-based membranes and Fig. 5 b the behavior of HKUST-1/IL-CS-based membranes with temperature. The temperature influence on IL-CS membranes is almost negligible (Fig. 5 a) as reported for the dense homogeneous flat form [19]. The porous HKUST-1

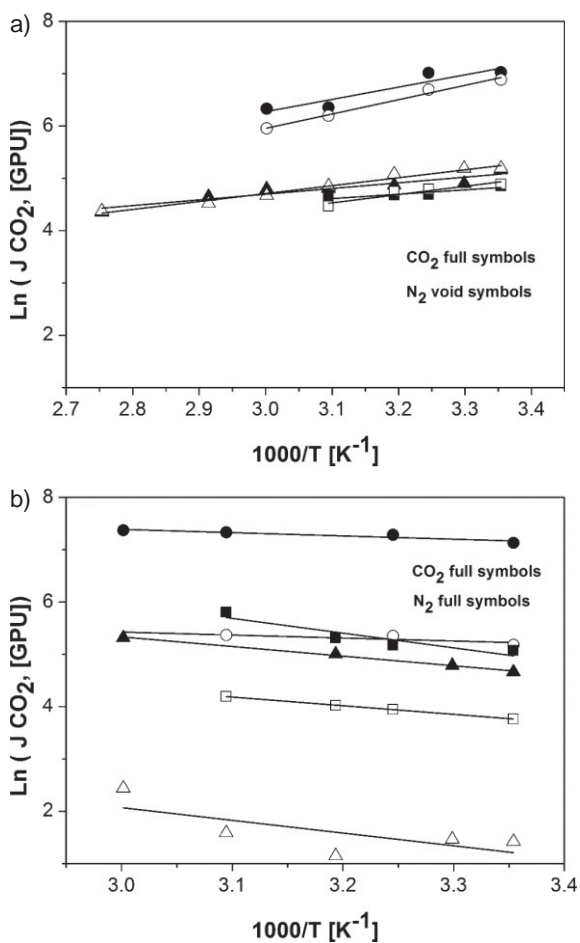


Figure 4. Arrhenius relationship of the dense homogeneous flat (triangles), composite flat (squares), and CHF membranes (circles) with temperature. (a) Pure PTMSP selective layer, (b) 20 wt% zeolite A/PTMSP selective layer.

filler seems also to provide a slight activation with temperature, as observed for the dense homogeneous flat configuration [29]. In the latter case, the impact of temperature on composite membranes is not changed with respect to the self-standing membrane configuration. When each temperature permeation cycle was finished, an additional experiment was repeated at 298 K to check that the performance was the same as before, to guarantee that the integrity of the membrane is maintained [58].

The activation energies for permeation through the different membranes and configurations are presented in Tab. 5. In pure PTMSP-based membranes, the activation energy for permeation is negative, as reported for glassy polyimides where the influence of solubility in permeation is significant [13, 59]. This has been also observed for P84 HF membranes [60]. In the case of the composite MMMs studied in this work, the activation energies have positive values.

On the one hand, the increase of activation energies for permeation means that an interaction phenomenon occurs between the dispersed zeolite fillers and the PTMSP matrix [15, 27, 43]. For the zeolite A/PTMSP-based membranes, the

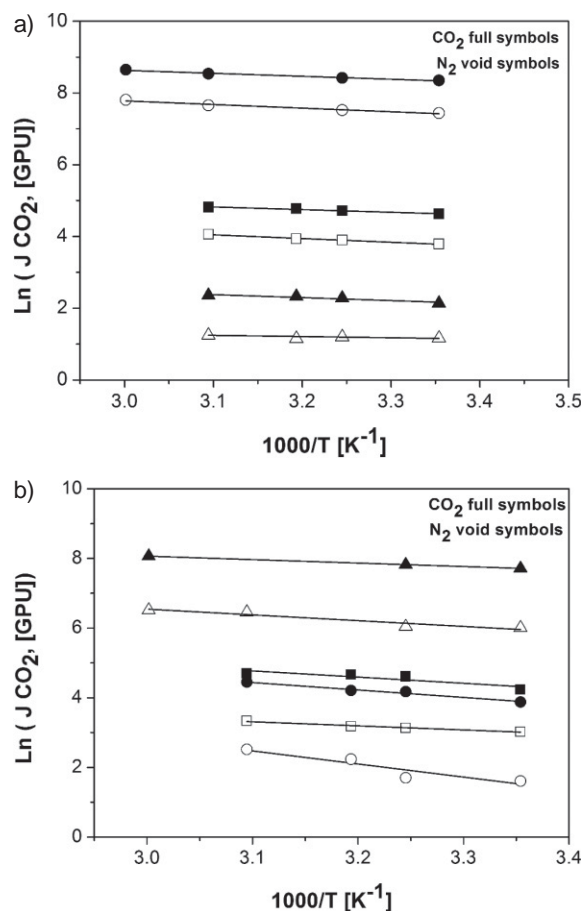


Figure 5. Arrhenius relationships of the dense homogeneous flat (triangles), composite flat (squares), and CHF membranes (circles) with temperature. (a) IL-CS, (b) 5 wt% HKUST-1/IL-CS coated layer.

activation energies of permeation are positive in the three configurations. Whereas the activation energies of the zeolite A/PTMSP flat composite membranes are similar to those of dense homogeneous self-standing configuration, the activation energies of the CHF membrane slightly decreases. On the other hand, for IL-CS-based membranes as well as HKUST-1/IL-CS membranes, the activation energies are very similar in the three membrane configurations. However, the activation energies of the IL-CS dense homogeneous membranes were positive and had low values because the IL enhances the CO_2 affinity of the membrane material and reduces the influence of temperature in diffusivity and, therefore, in permeability [19].

In HKUST-1/IL-CS MMMs, the temperature influence in the CO_2/N_2 separation performance increases slightly as was commented above. Consequently, the activation energies of HKUST-1/IL-CS MMMs are higher than those of IL-CS membranes in Tab. 5, regardless the configuration. This could be attributed to the good adhesion and compatibility between IL, porous HKUST-1 nanoparticles, CS matrix, and PSf support. In general, the permeability through the MMM presented in this work decreases with lower temperature, and the activation energy of permeation is positive [25]. Raising the temperature increases the

Table 5. CO₂ and N₂ activation energies obtained for the different membranes and configurations studied in this work.

Selective membrane material	Support	Configuration	E_a CO ₂ [kJ mol ⁻¹]	E_a N ₂ [kJ mol ⁻¹]
–	PES	Flat	8.31 ± 2.85	5.41 ± 1.06
	PSf	HF	9.24 ± 0.68	9.43 ± 0.15
	P84	HF	-6.85 ± 1.56	-8.04 ± 2.41
PTMSP	–	Dense homogeneous flat	-9.07 ± 1.35	-12.64 ± 3.33
	PES	composite flat	-7.00 ± 3.57	-13.13 ± 3.22
	P84	composite HF	-19.62 ± 5.27	-22.81 ± 1.26
20 wt % ZeoliteA/ PTMSP	–	Dense homogeneous flat	15.34 ± 4.41	20.21 ± 7.96
	PES	Composite flat	23.39 ± 3.78	13.78 ± 4.57
	P84	Composite HF	5.28 ± 1.15	1.54 ± 0.62
IL-CS	–	Dense homogeneous flat	7.09 ± 2.68	2.78 ± 0.13
	PES	Composite flat	6.20 ± 1.15	8.48 ± 2.12
	PSf	Composite HF	6.87 ± 2.94	8.44 ± 2.16
5 wt % HKUST-1/IL-CS	–	Dense homogeneous flat	17.88 ± 3.12	31.22 ± 4.86
	PES	Composite flat	14.77 ± 4.51	9.92 ± 2.87
	PSf	Composite HF	8.29 ± 0.64	13.67 ± 4.42

kinetic energy of gas molecules as well as mobility of the polymer chains and enhances the gases' permeation flux [61].

4 Conclusions

The effect of the change of geometry of a highly CO₂/N₂-permselective and thermally resistant self-standing MMM to composite flat and composite HF configuration is important for the scalability of MMM fabrication. In this work, composite MMMs were prepared by dip-coating the highly CO₂/N₂-permselective MMM materials developed in our laboratory on selected compatible porous supports of flat and HF geometries. The drying procedure and post-treatment previously optimized for dense homogeneous flat MMMs was applied to the composite membrane preparation.

The number of coatings and viscosity of the coating solutions were taken into account to obtain a thin layer of the novel material and prevent penetration of the support. The composite flat and HF membrane fabrication procedure developed was reproducible. SEM images reveal that a homogeneous thin layer was formed on top of the porous support along the whole membrane area regardless the geometry. The thicknesses of HKUST-1/IL-CS and IL-CS composite membranes were reduced down 97 % from flat to HF morphologies. The selective layer thickness of pure PTMSP and zeolite A/PTMSP composite MMMs was reduced by 90 % and 85 % from flat and HF geometries, respectively.

The membranes were tested by CO₂ and N₂ gas permeation performance in the temperature range 298–333 K. In all cases, the selective MMM layer thickness reductions also led to an im-

portant increase of the CO₂ permeance of more than one or two orders of magnitude for composite flat and HF configuration, respectively. The IL-CS and HKUST/IL-CS composite MMMs exhibited increased permeation flux and similar CO₂/N₂ selectivity, even with higher temperature, and this permselectivity was correlated with the lower thickness of the selective MMM layer.

The effect of temperature on gas separation performance was similar for the IL-CS and HKUST-1/IL-CS composite membranes and the dense homogeneous unsupported membranes. The activation energies of composite MMMs are positive, regardless the composition and geometrical configuration. Although the selectivity is still low to be considered as CO₂-selective membranes, the high thermal stability of the novel composite MMMs may have potential as membrane contactors for CO₂ desorption in post-combustion capture, which can be addressed in a future work.

Acknowledgment

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under project CTQ2012-31229 at the Universidad de Cantabria is gratefully acknowledged. A.F.B. and C.C.C. also thank the MINECO for the Early Stage Researcher (BES2013-064266) and "Ramón y Cajal" (RYC2011-0855) contracts, respectively. The authors thank F. Noboru Ramirez-Matsumoto for his contribution in the synthesis and permeation experiments of the CS and IL-CS composite flat membranes by the modified IP method.

The authors have declared no conflict of interest.

Symbols used

J	[GPU]	permeance
l_i	[μm]	thickness
P	[Barrer]	permeability

Greek letters

α	[-]	ideal selectivity
η	[mPa s]	viscosity

Abbreviations

CHF	composite hollow-fiber
CS	chitosan
FE-SEM	field electron scanning microscopy
HF	hollow fiber
IL	ionic liquid
IL/CS	[emim][Ac]/chitosan
IP	interfacial polymerization
MMM	mixed-matrix membrane
PDMS	poly(dimethylsiloxane)
PES	polyethersulfone
PI	polyimide
Psf	polysulfone
PTMSP	poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)
SPES	sulfonated polyethersulfone
TMC	trimesoyl chloride
UF	ultrafiltration

References

- [1] J. C. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. E. Wiley, H. Li, M. T. Ho, E. Mangano, S. Brandani, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 126–166.
- [2] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390–400. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.030
- [3] A. S. Bhowan, *Energy Procedia* **2014**, *63*, 542–549. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.059
- [4] M. Rezakazemi, A. Ebadi Amooghin, M. M. Montazer-Rahmati, A. F. Ismail, T. Matsuura, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 817–861. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.01.003.
- [5] T. S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 483–507. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008
- [6] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 881–890. DOI: 10.1002/app.10998
- [7] U. Beuscher, C. H. Gooding, *J. Membr. Sci.* **1997**, *132*, 213–227. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00071-9
- [8] P. Ji, Y. Cao, H. Zhao, G. Kang, X. Jie, D. Liu, J. Liu, Q. Yuan, *J. Membr. Sci.* **2009**, *342*, 190–197. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.06.038
- [9] A. K. Zulhairun, Z. G. Fachrurrazi, M. Nur Izwanne, A. F. Ismail, *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *146*, 85–93. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.03.033
- [10] C. Zhang, K. Zhang, L. Xu, Y. Labreche, B. Kraftschik, W. J. Koros, *AIChE J.* **2014**, *60*, 2625–2635. DOI: 10.1002/aic.14496
- [11] N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneenit, M. M. Teoh, G. G. Lipscomb, T. S. Chung, J. Y. Lai, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1401–1424. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.01.001
- [12] M. Sandru, S. H. Haukebo, M. B. Hägg, *J. Membr. Sci.* **2010**, *346*, 172–186. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.039
- [13] T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.* **2001**, *191*, 85–94. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00452-5
- [14] A. Morisato, H. C. Shen, S. S. Sankar, B. D. Freeman, I. Pinnau, C. G. Casillas, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 2209–2222. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19960930)34
- [15] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia, A. Irabien, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 658–666. DOI: 10.1002/ceat.201400641
- [16] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir* **2010**, *26*, 1910–1917. DOI: 10.1021/la9026656
- [17] L. Liu, A. Chakma, X. Feng, *J. Membr. Sci.* **2008**, *310*, 66–75. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.032
- [18] Z. Dai, R. D. Noble, D. L. Gin, X. Zhang, L. Deng, *J. Membr. Sci.* **2016**, *497*, 1–20. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.060
- [19] E. Santos, E. Rodríguez-Fernández, C. Casado-Coterillo, Á. Irabien, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2015**, *14* (3), 713–718. DOI: 10.1515/ijcre-2014-0109
- [20] S. B. Carruthers, G. L. Ramos, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 399–411. DOI: 10.1002/app.12623
- [21] W. J. Koros, R. Mahajan, *J. Membr. Sci.* **2000**, *175*, 181–196. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00418-X
- [22] C. Y. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, A. F. Ismail, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *111*, 43–71. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.017
- [23] J. K. Adewole, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43606–43614. DOI: 10.1002/app.43606
- [24] J. C. Jansen, M. G. Buonomenna, A. Figoli, E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **2006**, *272*, 188–197. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.07.036
- [25] L. Liu, E. S. Sanders, J. R. Johnson, O. Karvan, S. Kulkarni, D. J. Hasse, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **2013**, *446*, 433–439. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.001
- [26] B. W. Rowe, L. M. Robeson, B. D. Freeman, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.* **2010**, *360*, 58–69. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.04.047
- [27] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia, A. Irabien, *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *157*, 102–111. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.032
- [28] C. Casado-Coterillo, M. M. López-Guerrero, A. Irabien, *Membranes* **2014**, *4*, 287–301. DOI: 10.3390/membranes4020287
- [29] C. Casado-Coterillo, A. Fernández-Barquín, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, A. Irabien, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 102350–102361. DOI: 10.1039/c5ra19331a
- [30] S. Sridhar, B. Smitha, S. Mayor, B. Prathab, T. M. Aminabhavi, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 9392–9401. DOI: 10.1007/s10853-007-1813-5
- [31] S. Verissimo, K.-V. Peinemann, J. Bordado, *J. Membr. Sci.* **2005**, *264*, 48–55. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.04.020
- [32] M. Etxeberria, P. Corengia, S. Miguel, J. Zuniga, E. Fernandez-Gesalaga, P. Jimenez, *Proc. Eng.* **2012**, *44*, 791–792. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.573

- [33] L. Gomez-Coma, A. Garea, J. C. Rouch, T. Savart, J. F. Lahitte, J. C. Remigy, *J. Membr. Sci.* **2016**, *498*, 218–226. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.023
- [34] A. Jamil, O. P. Ching, A. B. M. Shariff, *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39*, 1393–1405. DOI: 10.1002/ceat.201500395
- [35] M. F. A. Wahab, A. F. Ismail, S. J. Shilton, *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *86*, 41–48. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.10.018
- [36] S. S. Madaeni, M. M. S. Badih, V. Vatanpour, *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 1878–1885. DOI: 10.1002/pen.23456
- [37] T. S. Chung, S. K. Teoh, X. Hu, *J. Membr. Sci.* **1997**, *133*, 161–175. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00101-4
- [38] F. Cacho-Bailo, G. Caro, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, C. Téllez, J. Coronas, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 5881–5889. DOI: 10.1039/c5ra26076k
- [39] J. N. Barsema, G. C. Kapantaidakis, N. F. A. Van Der Vegt, G. H. Koops, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2003**, *216*, 195–205. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00071-1
- [40] P. S. Tin, T. S. Chung, Y. Liu, R. Wang, *Carbon* **2004**, *42*, 3123–3131. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.07.026
- [41] M. P. Chenar, M. Soltanieh, T. Matsuura, A. Tabe-Mohammadi, C. Feng, *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *51*, 359–366. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.02.018
- [42] M. Kattula, K. Ponnuru, L. Zhu, W. Jia, H. Lin, E. P. Furlani, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–9. DOI: 10.1038/srep15016
- [43] J. Qiu, J. M. Zheng, K. V. Peinemann, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4093–4100. DOI: 10.1021/ma0603635
- [44] E. Lasseguette, J. C. Rouch, J. C. Remigy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 13146–13158. DOI: 10.1021/ie401874m
- [45] H. Z. Chen, Z. Thong, P. Li, T.-S. Chung, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5043–5053. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.047
- [46] P. D. Sutrisna, J. Hou, H. Li, Y. Zhang, V. Chen, *J. Membr. Sci.* **2017**, *524*, 266–279. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.048
- [47] K. T. Woo, J. Lee, G. Dong, J. S. Kim, Y. S. Do, W. S. Hung, K. R. Lee, B. Barbieri, E. Drioli, Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.* **2015**, *490*, 129–138. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.04.059
- [48] E. Esposito, G. Clarizia, P. Bernardo, J. C. Jansen, Z. Sedlakova, P. Izak, S. Curcio, B. de Cindio, F. Tasselli, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *94*, 53–61. DOI: 10.1016/j.ccep.2015.03.016
- [49] H. Z. Chen, Z. Thong, P. Li, T. S. Chung, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5043–5053. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.047
- [50] T. He, M. H. V. Mulder, H. Strathmann, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2002**, *207*, 143–156. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00118-7
- [51] Y. L. Liu, C. H. Yu, L. C. Ma, G. C. Lin, H. A. Tsai, J. Y. Lai, *J. Membr. Sci.* **2008**, *311*, 243–250. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.12.040
- [52] T. Kai, T. Kouketsu, S. Duan, S. Kazama, K. Yamada, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63*, 524–530. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.06.012
- [53] A. Mondal, B. Mandal, *J. Membr. Sci.* **2013**, *446*, 383–394. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.052
- [54] L. Liu, A. Chakma, X. Feng, *Chem. Eng. J.* **2004**, *105*, 43–51. DOI: 10.1016/j.cej.2004.08.005
- [55] G. A. Dibrov, V. V. Volkov, V. P. Vasilevsky, A. A. Shutova, S. D. Bazhenov, V. S. Khotimsky, A. van de Runstraat, E. L. V. Goetheer, A. V. Volkov, *J. Membr. Sci.* **2014**, *470*, 439–450. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.056
- [56] C. C. Chen, W. Qiu, S. J. Miller, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **2011**, *382*, 212–221. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.08.015
- [57] Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, D. S. Sholl, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **2012**, *401–402*, 76–82. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.01.044
- [58] C. I. Chaidou, G. Pantoleontos, D. E. Koutsonikolas, S. P. Kaldis, G. P. Sakellaropoulos, *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *47*, 950–962. DOI: 10.1080/01496395.2011.645263
- [59] Y. P. Yampolskii, N. E. Kaliuzhnyi, S. G. Durgarjan, *Macromolecules* **1986**, *19*, 846–850. DOI: 10.1021/ma00157a062
- [60] E. P. Favvas, K. L. Stefanopoulos, J. W. Nolan, S. K. Papa-georgiou, A. C. Mitropoulos, D. Lairez, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *132*, 336–345. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.05.013
- [61] Y. Dai, X. Ruan, F. Bai, M. Yu, H. Li, Z. Zhao, G. He, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *360*, 164–173. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.11.014

4.5. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence. 2017. Sep. Purif. Technol. 188, 197 – 205.

Resumen

Se han evaluado experimentalmente nuevas membranas mixtas (MMM) con diferentes características en una planta de separación a escala de laboratorio de dos membranas en serie para la separación de mezclas de CO₂/N₂. Para la primera etapa, se ha elegido una membrana con alta permeabilidad (mayor de 1000 Barrer) y baja selectividad (entre 5 – 10): la membrana híbrida [emim][Ac]-Quitosano (LI-CS) sintetizada en nuestro laboratorio y la membrana compuesta, Pervap 4060 (Sulzer). Para la segunda etapa se eligió la MMM Zeolita A/PTMSP, cuya selectividad es mayor de 20 incluso a 343 K y su permeabilidad de CO₂ no es menor a 5000 Barrer, lo que permite obviar el uso de un compresor entre las dos etapas. La influencia de las propiedades intrínsecas de las membranas, el número de módulos en serie y la concentración de la alimentación se han analizado de forma experimental en el comportamiento en la separación de CO₂/N₂. En este sistema, una concentración del 10% (m/m) de CO₂ en la alimentación se concentra a un 43%, 26% y 40% para los sistemas de Zeolita A/PTMSP MMM – Zeolita A/PTMSP MMM, LI-CS – Zeolita A/PTMSP y Pervap 4060 – Zeolita A/PTMSP en la etapa 1 y la etapa 2, respectivamente. El ajuste de estos resultados experimentales a bajas concentraciones de CO₂ en la alimentación con un modelado matemático, permite estimar el área de membrana necesaria de cada material para conseguir una determinada pureza y rendimiento de la eliminación. El área de membrana necesaria para alcanzar un 90% de pureza de CO₂ a la salida y rendimiento de la separación se reducen drásticamente si el rendimiento requerido se fija un 70%, especialmente para las combinaciones de diferentes membranas en cada etapa, lo que da idea del potencial desarrollo de nuevos materiales de membrana en procesos de captura de CO₂.

Original abstract

Novel mixed matrix membranes (MMM) with different characteristics are experimentally evaluated in a two-stage membranes-in-series bench-scale setup for the separation of CO₂-N₂ gas mixtures. For stage 1, a high permeability (higher than 1000 Barrer) and low selectivity (about 5 – 10) membrane is chosen: the [emim][Ac]-Chitosan (IL-CS) hybrid membrane developed in our laboratory and the Pervap 4060 (Sulzer) composite membrane. For stage 2, we chose our Zeolite A/PTMSP MMM, whose selectivity is higher than 20 even at up to 343 K, the CO₂ permeability not lower than 5000 Barrer, which allows skipping the use of the intermediate compressor. The influence of membrane intrinsic properties (i.e. selective membrane material), number of modules in series, and feed concentration on separation performance is evaluated experimentally. In this system, a 10% CO₂ feed is concentrated to 43%, 26 and 40% for the

Zeolite A/PTMSP MMM – Zeolite A/PTMSP MMM, IL-CS – Zeolite A/PTMSP and Pervap 4060 – Zeolite A/PTMSP in stage 1 and stage 2, respectively. The agreement of the experimental results with a mathematical model at the low CO₂ feed concentration of flue gas allows estimating the membrane area needed for each membrane material to achieve a given CO₂ purity and removal efficiency. The very large membrane areas needed to reach the 90% CO₂ purity and removal efficiency target are drastically reduced if the CO₂ removal efficiency required is set to 70%, especially for the combinations with different membranes in each stage, which gives scope for attempting further development of novel membrane materials for CO₂ capture processes.



Separation of CO₂-N₂ gas mixtures: Membrane combination and temperature influence



Ana Fernández-Barquín, Clara Casado-Coterillo*, Ángel Irabien

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Universidad de Cantabria, Av. Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 June 2017

Received in revised form 11 July 2017

Accepted 11 July 2017

Available online 13 July 2017

Keywords:

CO₂ capture

Experimental gas separation

Mixed matrix membrane materials

Temperature

Two-stage configuration

ABSTRACT

Novel mixed matrix membranes (MMM) with different characteristics are experimentally evaluated in a two-stage membranes-in-series bench-scale setup for the separation of CO₂-N₂ gas mixtures. For stage 1, a high permeability (higher than 1000 Barrer) and low selectivity (about 5–10) membrane is chosen: the [emim][Ac]-Chitosan (IL-CS) hybrid membrane developed in our laboratory and the Pervap 4060 (Sulzer) composite membrane. For stage 2, we chose our Zeolite A/PTMSP MMM, whose selectivity is higher than 20 even at up to 343 K, the CO₂ permeability not lower than 5000 Barrer, which allows skipping the use of the intermediate compressor. The influence of membrane intrinsic properties (*i.e.* selective membrane material), number of modules in series, and feed concentration on separation performance is evaluated experimentally. In this system, a 10% CO₂ feed is concentrated to 43%, 26 and 40% for the Zeolite A/PTMSP MMM – Zeolite A/PTMSP MMM, IL-CS – Zeolite A/PTMSP and Pervap 4060 – Zeolite A/PTMSP in stage 1 and stage 2, respectively. The agreement of the experimental results with a mathematical model at the low CO₂ feed concentration of flue gas allows estimating the membrane area needed for each membrane material to achieve a given CO₂ purity and removal efficiency. The very large membrane areas needed to reach the 90% CO₂ purity and removal efficiency target are drastically reduced if the CO₂ removal efficiency required is set to 70%, especially for the combinations with different membranes in each stage, which gives scope for attempting further development of novel membrane materials for CO₂ capture processes.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Global warming and climate change are environmental issues resulting from the rise on worldwide energy consumption that releases increasing levels of greenhouse gases to the atmosphere. The EU especially urges that technologies for the CO₂ capture from flue gases are developed to achieve the climate targets by 2030 and limit the average global temperature to 2 °C [1].

Despite the research efforts dedicated to the different strategies of CO₂ capture from large emission sources such as chemical industries and power plants, it is still post-combustion the only feasible option for implementation at large scale, because it enables retrofitting [2]. The main challenges of post-combustion capture are the low CO₂ concentration, *i.e.* low pressure of the feed gas, and the huge gas flow rates to be treated. Nowadays, the most mature CO₂ post-combustion capture plants are based on chemical absorption with chemical solvents, usually amines. However, the high energy requirements, solvent losses by flooding, solvent

deactivation or secondary CO₂ production, as well as the huge equipment requirements, make retrofitting far from real implementation [3] and systematic materials and process research is required to intensify the post-combustion carbon capture process [4,5].

Membrane technology has been continuously studied in the last decade as a potential alternative in terms of scalability, energy saving and modularity, low capital investment, small carbon footprint and reduced energy requirement [6]. However, available gas separation membranes use at commercial scale for CO₂ capture is still limited to pilot plant studies [7–9]. The sensitivity of existing membrane materials towards harsh process conditions, such as temperature, pressure or the presence of impurities has prevented so far the development of membrane technology to high technology readiness levels (TRL) and justify a worldwide search on the development of membrane materials [10] and process designs [11,12].

The main parameters that influence the choice of a gas separation membrane are the intrinsic transport properties of the membrane, *i.e.* the permeability and selectivity. Polymer membranes usually face a generally acknowledged trade-off in selectivity and

* Corresponding author.

E-mail address: casadoc@unican.es (C. Casado-Coterillo).

permeability, defined by the Robeson's upper bound [13], including blends and mixed matrix membranes (MMMs) [14]. When dealing with CO₂-N₂ gas mixture separations, the effect of operation conditions (partial pressure and feed composition) and the engineering design leading to integrate membranes in CO₂ capture (module configuration, stage cut and flow management), depend on the membrane material that provides the optimized permeability and selectivity [10,12,15]. Regarding the process design approach, simulated approaches reported state that current membranes cannot offer high purity and high CO₂ recovery at the same time in one stage due to the partial pressure driving force limitation, irrespective of the membrane selectivity and permeability [16–20].

Therefore, in order to reach with membranes the high removal efficiency and CO₂ concentration in the permeate that would allow membrane technology to be competitive with conventional processes, different multi-stage process configurations have been simulated [21]. Most simulation and optimization approaches use data from the Polaris[®] membrane from MTR, whose CO₂ permeance of 1000 GPU (1 GPU = 10⁻⁶ cm³(STP)·cm⁻²·s⁻¹·cmHg⁻¹) and moderate CO₂/N₂ selectivity, at an affordable pressure ratio [22]. The selectivity loses significance if recycling to pre-concentrate the flue gas before the membrane is enabled [23]. One step further in this negligibility of the selectivity was the consideration of N₂-selective instead of CO₂ selective membranes, simulated by Yuan et al. [24], arriving to the conclusion that the feed compression required in the single stage becomes optional in the two-stage system.

Van der Sluijs et al. [25] were the first to simulate a two-stage membrane system where different intrinsic permeability and selectivity membranes were considered for each stage. Using available data for commercial polymeric membranes, they also concluded that the two membrane system is necessary to reach a CO₂ purity over 80%, but that the single membrane stage was the most economic configuration if a CO₂ purity lower than 70% was required. Gerber [26] patented the concept of a two-stage system combining a membrane of high permeability in the first stage and a different membrane of high selectivity in the second stage in order to improve the CO₂ capture from natural gas to reach the 90% purity target at the exit. Using a similar concept, Brunetti et al. [27] simulated the intensification of CO₂ capture from biogas by considering the intrinsic values of a Hyflon AD60 high permeability membrane material in the first stage and a high selectivity Matrimid membrane in the second stage. Actually, the development of CO₂ separation using membrane technology is more developed for natural gas than flue gas [28].

The results of all these simulations should be taken with caution since there are relatively few papers comparing them with real CO₂/N₂ mixture separation experiments at bench or pilot scale. As far as we know, the experimental evaluation of CO₂ separation from CO₂-N₂ gas mixtures has not been reported for multi-stage membrane systems [18,20,29]. This lack of demonstration of CO₂ capture from industrial plants outside simulation work implies that it is too early to identify which CO₂ capture technologies may become dominant [30].

In this work, we will use the concept of combining a high permeability and moderate selectivity membrane (permeability higher than 1000 Barrer) in stage 1 and a high selectivity (in the range 20–50) membrane in stage 2 to evaluate the CO₂/N₂ separation performance of novel membrane materials developed in our group [31,32]. In addition to the aforementioned concept, the membrane material selected for stage 2 provided high selectivity (up to 50) and high permeability even at 343 K (about 5000 Barrer), which allows avoiding the use of the intermediate compressor. The effect of the membrane combination and the number of modules, the CO₂ concentration in the feed stream and temperature has

been experimentally evaluated and studied by a mathematical model. This model will then be applied to the estimation of the necessary membrane area to fabricate of each material to reach the coupled purity in the permeate and CO₂ removal efficiency established as design target.

2. Experimental

2.1. Gas separation experimental system

Gas separation experiments are carried out by means of CO₂/N₂ mixed gas separation tests using the experimental setup described elsewhere [33], and represented in Fig. 1. The membrane modules consist of two parts pneumatically pressed onto each other, where the membranes are placed on a 316LSS macro porous disk support of 20 μm nominal pore size (Mott Corp., USA) and sealed by Viton rings. The effective membrane area is 15.55 cm² in each module. The permeate of the stage 1, working at ambient temperature, is fed to the membrane module in stage 2 at 343 K set at a convection oven (Memmert UNE 200, Germany), without the use of a compressor between both stages.

The feed mixture is controlled using two MC-50SCCM-D mass flow controllers (Alicat Scientific, USA) and varied from 5 to 66 CO₂ mol% in N₂. The gases used in the experiments were carbon dioxide (99.97%) and nitrogen (>99.9999%) (Air Liquide, Spain). The pressure is regulated at the feed and retentate of the membrane modules to generate the transmembrane pressure for separation. Pressure gauges are installed at the permeate side of stage 1 and stage 2 to measure the pressure difference in each stage. The details of the operating conditions used in the laboratory for the binary CO₂-N₂ gas mixture separation experiments simulating flue gas streams conditions are summarized in Table 1. Please note the absence of an intermediate compressor between the membrane stages in series.

The permeate flow rate is measured at the exit of the entire system using a bubble flow meter. The CO₂ concentration is measured by an infrared gas analyzer G100 (Fonotest, USA). The permeate stream is mixed with a N₂ flow as carrier before entering the analyzer, in the conditions given in Table 2, whose maximum CO₂ concentration is 20%. N₂ concentration is calculated by mass balance.

2.2. Membranes

The membranes selected for stage 1 are a Pervap 4060 commercial membrane with a permeability higher than 1000 Barrer and a selectivity below 10 [7], a IL-CS hybrid membrane, whose permeability is larger than 1000 Barrer and its selectivity is constant around 5 in the range of 298–323 K. For stage 2, a Zeolite A/PTMSP MMM developed in our laboratory, whose permeability and selectivity is larger than 5000 Barrer and 20–50, respectively, in the range 298–343 K. Table 3 shows the different membrane configurations evaluated in this work.

The mixed matrix membranes (MMM) were prepared by the solution casting method, as reported elsewhere [30,31]. The polymers were PTMSP (ABCR GmbH, Germany) and Chitosan (CS, Sigma-Aldrich Quimica S.L., Spain). Zeolite A (ZA, molecular sieves 4 A, Sigma-Aldrich Quimica S.L., Spain) or the ionic liquid (IL, 1-ethyl-3-methylimidazolium [emim][Ac]) 97%, Sigma-Aldrich Quimica S.L., Spain) were used as fillers in 20 wt% and 5 wt% loadings, for the ZA/PTMSP MMM and the IL-CS hybrid membrane, respectively.

The average thickness of the membranes is 128 ± 4.0 μm, 101.60 ± 7.3 μm and 180 ± 5.0 μm for IL-CS, ZA/PTMSP and Pervap 4060 (Sulzer GmbH, Germany) membranes, respectively.

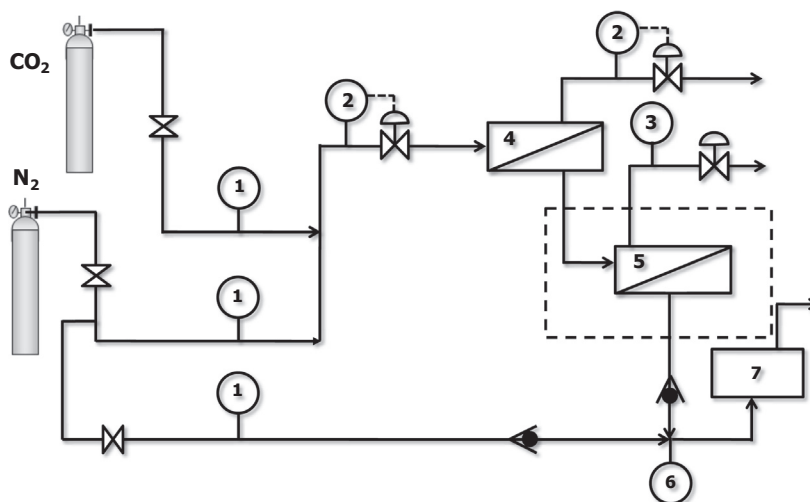


Fig. 1. Experimental setup. (1) Mass flow meters, (2) pressure regulators, (3) pressure gauges, (4) module for membrane in stage 1, (5) module for membrane in stage 2, (6) bubble flowmeter and (7) CO₂ analyzer.

Table 1

Experimental conditions in each stage of membrane modules in series. F_f is the feed flow rate, T , the operating temperature, p_f and p_r the feed and retentate pressures and Φ_j the pressure ratio of stage j ($j = 1, 2$).

F_f (mol/s)	Stage 1			Stage 2		
	T (K)	p_f (bar)	Φ_1	T (K)	p_r (bar)	Φ_2
$3.47 \cdot 10^{-5}$	298	3.9	1.8	343	2.1	1.7

Table 2

N₂ dilution flow rate for the different feed concentrations.

CO ₂ feed content [mol%]	N ₂ dilution flow rate [mol/s]
4.57	$3.46 \cdot 10^{-6}$
8.33	$6.93 \cdot 10^{-6}$
10.1	$6.93 \cdot 10^{-6}$
17.5	$6.93 \cdot 10^{-6}$
39	$6.93 \cdot 10^{-6}$
66.7	$1.04 \cdot 10^{-5}$

Table 3

Membrane configurations.

Single –stage system (stage 1):	Two-stage system (stage 1 + stage 2)
IL-CS	IL-CS + ZA/PTMSP
ZA/PTMSP	ZA/PTMSP + ZA/PTMSP
Commercial PDMS (Pervap4060)	Pervap 4060 + ZA/PTMSP

The main assumptions considered for the mathematical model presented in Appendix A, as an initial tool for the analysis on the perspectives of new membranes in CO₂-N₂ separation [34], are justified below by the references in literature using them in the context of the experimental conditions employed in our laboratory (Table 1):

- The model only for a binary CO₂-N₂ gas mixture, which is the simplifying assumption first employed to evaluate the prediction of a multicomponent model [25,34].
- The process is considered at steady and isothermal conditions [6,12,35–38].
- The influence of temperature on the intrinsic permeability and selectivity of the membranes is stronger than that of the CO₂ concentration and pressure [39–41].

- The gases behave ideally and there is no concentration polarization, given the low pressure of the system and the thickness of the membranes involved [35,42].
- The feed side pressure drop is measured experimentally, and it is negligible since the membrane modules employed have flat geometry [17].

The parameters used in the mathematical model equations in Appendix A are summarized in Table 4. The permeability, P , and ideal selectivity, α , were measured by single gas permeation in a constant-volume setup and reported in our previous works, as a function of temperature in the range 298–343 K, which allowed the determination of the activation energies given in Table 4.

3. Results and discussion

Table 5 collects the experimentally obtained values for permeate flux, concentration and CO₂ removal efficiency at each stage over the entire CO₂ feed composition under study, in terms of CO₂ purity and CO₂ recovery at the exit, for stage 1, stage 2 and the global system, as evaluated experimentally in the bench-scale pilot plant schematized in Fig. 1.

The feed stream with a CO₂ content of 10% is enriched to a CO₂ concentration in the permeate of 26% (IL-CS – ZA/PTMSP), 43% (ZA/PTMSP – ZA/PTMSP) and 64% (Pervap 4060 – ZA/PTMSP).

From Table 5, the ZA/PTMSP – ZA/PTMSP and Pervap 4060 – ZA/PTMSP configurations allow higher CO₂ purity at the exit of stage 2 regardless the feed concentration and IL-CS – ZA/PTMSP and Pervap 4060 – ZA/PTMSP configurations give a slightly higher global CO₂ removal efficiency. The CO₂ removal efficiency for each membrane stage j ($j = 1, 2$) has been calculated by Eq. (1), and the global removal efficiency of the whole system, e , is described by Eq. (2).

$$e_j = \frac{\theta_j \cdot y_j}{x_{fj}} \quad (1)$$

$$e = \frac{\theta_1 \cdot \theta_2 \cdot y_2}{x_f} \quad (2)$$

The CO₂ removal efficiency obtained at a 10% CO₂ concentration in the feed is 13% (Pervap 4060 – ZA/PTMSP). The global CO₂ concentration in the permeate is between 64% (IL-CS – ZA/PTMSP) to 86% CO₂ (ZA/PTMSP – ZA/PTMSP), for 50:50 wt% feed mixtures of CO₂-N₂ only varying the membrane in the stage 1. As expected,

Table 4
Membrane thickness, intrinsic permeability and selectivity and permeation activation energies.

Membrane	298 K		383 K		Ea(CO ₂) [kJ/mol]	Ea(N ₂) [kJ/mol]	δ [μm]
	P(CO ₂) [Barrer]	α(CO ₂ /N ₂) [-]	P(CO ₂) [Barrer]	α(CO ₂ /N ₂) [-]			
IL-CS	1146	3.0	N.A.	N.A.	7.09	2.78	128 ± 4
ZA/PTMSP	10,184 [39]	25	32,493	60	5.34	20.21	101.6 ± 7
Pervap 4060	47,376	10	N.A.	N.A.	3.04	18.9	180 ± 5

N.A.: Not Available.

Table 5
CO₂/N₂ separation performance using different membrane material combined in a two-stage membrane system different contents of CO₂ in the feed.

Stage 1	Stage 2	Stage 1			Stage 2		Global	
		Feed CO ₂ [mol%], x _f	Permeate CO ₂ [mol%], y ₁	Efficiency [%], e ₁	Permeate CO ₂ [mol%], y ₂	Efficiency, e ₂ [%]	Removal efficiency [%], e	CO ₂ flux [mol/m ² ·h]
IL-CS	ZA/PTMSP	4.57	6	28	10	31	9	0.38
		8.33	10	26	20	56	15	0.86
		10.10	13	18	26	49	9	1.17
		17.50	21	17	40	44	8	1.28
		38.89	48	17	64	35	6	2.24
		65.63	75	16	97	45	12	7.42
ZA/PTMSP	ZA/PTMSP	4.57	10	23	17	38	9	0.38
		8.33	18	30	37	58	18	0.95
		10.10	22	30	43	33	10	1.41
		17.50	33	32	52	28	9	1.50
		38.89	58	42	83	22	9	3.39
		65.63	79	39	99	29	11	7.22
Pervap 4060	ZA/PTMSP	4.57	9	18	17	51	9	0.40
		8.33	18	19	38	61	11	0.91
		10.10	21	20	40	64	13	1.25
		17.50	37	23	52	36	8	1.39
		38.89	68	30	86	29	9	3.29
		65.63	88	38	99	31	12	7.36

in the case with the lowest CO₂ content in the feed stream (4.6%), the permeate enrichment is the lowest, because the lower CO₂ content in the feed the lower the partial pressure and driving force through the membrane. This agrees with the well-known fact that membranes perform most efficiently when the concentration of the target component in the feed is high [36,43].

As expected, the performance of a membrane material in one stage configuration is enhanced by the incorporation of a second membrane stage [44].

From Fig. 2, as the CO₂ concentration in the feed increases, the concentration in the permeate increases and the enrichment in one

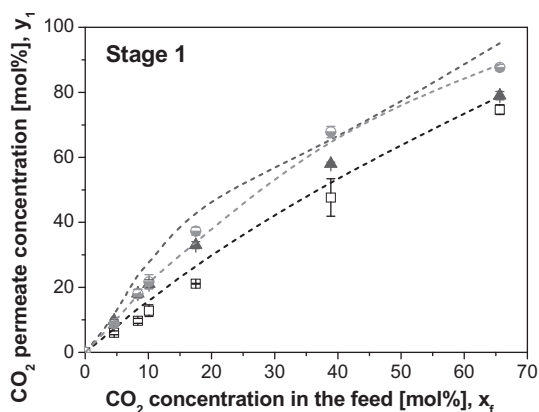


Fig. 2. Comparison of experimental and model predicted CO₂ permeate concentration from stage 1, versus CO₂ concentration in the feed for the different configurations under study: IL-CS – ZA/PTMSP (void black squares), ZA/PTMSP–ZA/PTMSP (filled dark gray triangles) and Pervap 4060 – ZA/PTMSP (half-filled gray circles).

stage agrees with literature. For instance, Lin et al. [8] reported a CO₂ enrichment in a single stage membrane system from 9 to 33% using the Polaris® membrane. The shape of the curves in Fig. 2 indicates that the type of membrane material (rubbery PDMS, semi-crystalline IL-CS or amorphous PTMSP-based membranes) influences the membrane performance. In Fig. 3, the CO₂ concentration of the permeate from stage 2 increases with increasing the CO₂ concentration coming from stage 1.

The dependence of CO₂ permeate concentration on feed concentration differed in stage 1 with the type of membrane: Pervap 4060, with a thin rubbery PDMS layer, the semi-crystalline IL-CS hybrid membrane and the ZA/PTMSP MMM (from the amorphous glassy PTMSP), as shown in Fig. 2, while this difference is attenuated in the stage 2 represented in Fig. 3. The only membrane used in stage 2 was the ZA/PTMSP MMM.

The experimental data obtained in one and two stages are compared in Figs. 2 and 3 with the model predictions (dashed lines) for the CO₂ permeate concentration in stage 1 and stage 2, respectively, versus CO₂ feed concentrations in order to characterize the different membrane systems under study. The error bands in Figs. 2 and 3 reflect the reproducibility of the experimental results obtained in the laboratory. The proposed model agrees acceptably well with the experimental results, with errors in the CO₂ concentration in the permeate as collected in Table 6.

Fig. 4 illustrates the effect of CO₂ concentration in the feed gas on the global permeate purity for the different two-stage membrane combinations. As expected, when the CO₂ concentration in the feed increases, the purity of the permeate increases accordingly. The trend is a combination of the dependences shown in Figs. 2 and 3 for stage 1 and stage 2 separately. This agrees with the fact that at lower feed concentrations the partial pressure difference across polymer-based membranes is usually low, causing a smaller driving force through the membrane [8,45,46]. In this way,

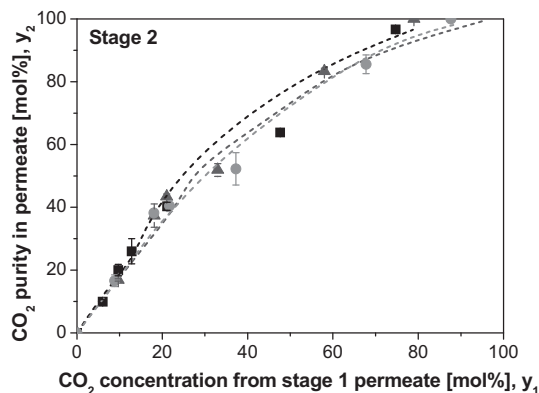


Fig. 3. Comparison of experimental and model predicted CO₂ concentration of the permeate of the stage 2, versus CO₂ concentration in the permeate of the stage 1 for the different configurations under study: IL-CS - ZA/PTMSP (black squares), ZA/PTMSP - ZA/PTMSP (dark gray triangles) and Pervap 4060 - ZA/PTMSP (gray circles).

Table 6

Deviation of the experiments and model predictions for the CO₂ concentration in the permeate as a function of the number of stages and membrane configurations.

	Stage 1	Stage 2
IL-CS - ZA/PTMSP	5–18%	18–23%
ZA/PTMSP - ZA/PTMSP	9–23%	0.7–16%
Pervap 4060 - ZA/PTMSP	0.5–8%	1.8–9%

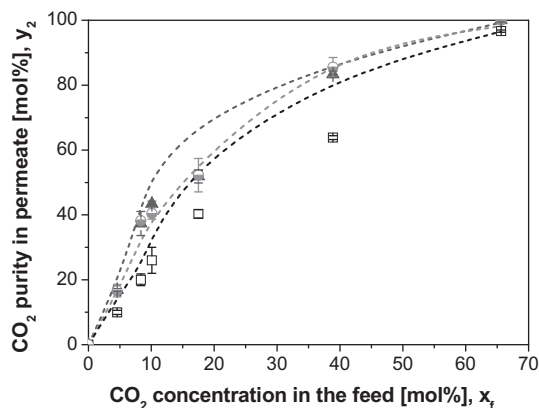


Fig. 4. Experimental and simulated CO₂ permeate purity versus CO₂ concentration in the feed: IL-CS - ZA/PTMSP (void black squares), ZA/PTMSP - ZA/PTMSP (filled dark gray triangles) and Pervap 4060 - ZA/PTMSP (half-filled gray circles).

the increment in the CO₂ permeate concentration is attributed to the increasing driving force due to the increment in the CO₂ feed composition leading to higher CO₂ partial pressure [36].

Fig. 5 shows how the CO₂ permeate flux increases with CO₂ concentration in the feed and that the proposed model agrees with the results at low CO₂ feed concentration. At high CO₂ concentration in the feed, the model prediction only adjusts the ZA/PTMSP - ZA/PTMSP system, while the Pervap 4060 - ZA/PTMSP system is the one showing the worst agreement with the model simulation. This may be attributed to the fact that the selective layer thickness of the Pervap 4060 membrane is only 1.5 μm thick, versus the self-standing IL-CS and ZA/PTMSP MMM. Besides, there may be an antiplasticization effect due to competition between plasticization and compaction in the self-standing IL-CS or ZA/PTMSP MMM, larger than that offered by the substrate of the Pervap 4060 membrane [47–49].

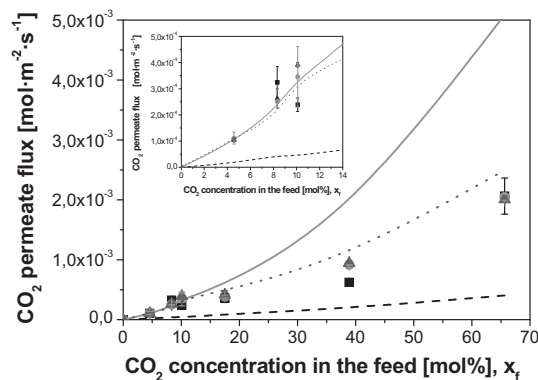


Fig. 5. Comparison of experimental and simulated CO₂ permeate flux versus CO₂ concentration in the feed: IL-CS - ZA/PTMSP (black squares, dashed lines), ZA/PTMSP - ZA/PTMSP (dark gray triangles, dotted lines) and Pervap 4060 - ZA/PTMSP (gray circles, continuous lines). The area at lower CO₂ concentration in the feed is zoomed in the inset.

The agreement between the model predictions and experimental permeation flux data, especially at low concentrations of CO₂ in the feed, allows the use of this mathematical model for a first analysis on the perspectives of new membranes in CO₂-N₂ separation [34]. The discrepancies between the model and the experimental data in CO₂ and N₂ fluxes may be attributed to the opposite influences of competitive sorption and plasticization in mixed gas separation experiments compared to single gas experiments [50], which depend on the membrane material. There is a different preferential sorption behavior of Zeolite A, the IL, and the polymers for CO₂ versus N₂ [33]. The simplifying assumptions used for this preliminary assessment are not completely valid and the expressions including the permeability dependence on concentration should be taken into account in a future work [39,47,48,50,51].

To our knowledge this is one of the first works that study experimentally the CO₂-N₂ gas mixture separation performance of a two-stage membrane system connected in series investigating the influence of membrane materials with different intrinsic transport properties in each stage.

3.1. Application to process design

The mathematical model allows estimating the required area of each membrane material that would be necessary to achieve a certain CO₂ purity and removal efficiency, as the coupled design targets in CO₂ - N₂ separation to consider membrane technology as a potential alternative to conventional CO₂ capture methods and direct future investigations regarding membrane development and fabrication [16]. The operating conditions considered for this calculation are the same as those in Table 1.

In Fig. 6, the membrane areas required for stage 1 and stage 2 of the two-stage membrane systems under study are plotted as a function of pressure ratio and temperature, for a 90% CO₂ concentration in the permeate and 90% CO₂ removal efficiency, since this is the design target usually required for membrane-based CO₂ capture processes to be competitive with chemical absorption [52]. As expected, high pressure ratios reduce the membrane area requirements but increase the energy consumption [40]. Low pressure ratio generally results in low driving force [45], existing a trade-off between the energy used to achieve the required pressure ratio and the membrane area [20]. Energy considerations will limit the maximum pressure ratio attainable by feed compression or permeate vacuum to about values of 10, which makes high membrane permeability being more important than high CO₂/N₂ selectivity [21], as observed for the CO₂-selective Polaris[®] membrane, whose

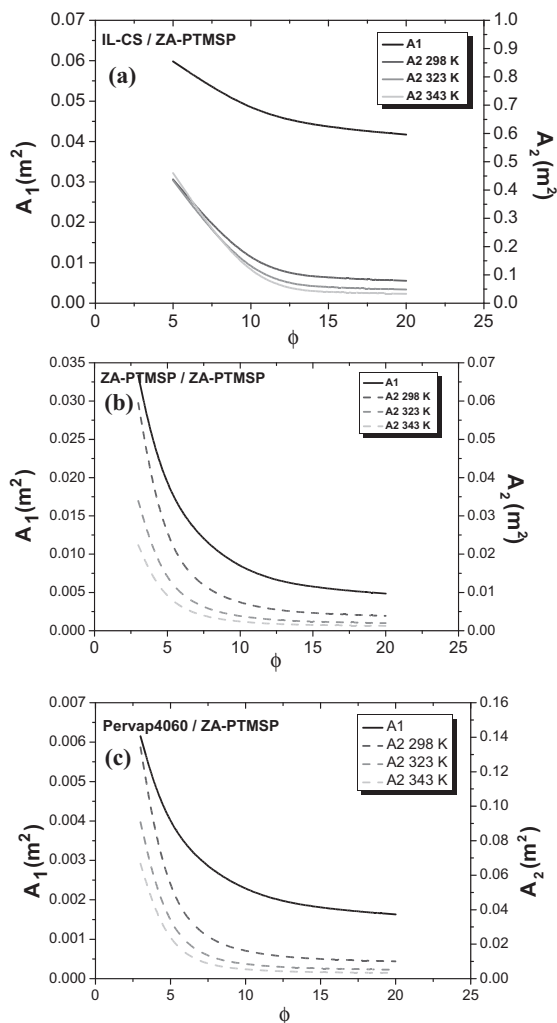


Fig. 6. Analysis of the membrane area required of the membrane materials in stage 1 and stage 2, as a function of the global pressure ratio and the temperature in stage 2 for the system configurations studied. Membrane in stage 1 operates at 298 K.

selectivity is in the range 12–50 [8], since the membrane separation performance is determined by the membrane properties and operating conditions.

When the ZA/PTMSP is the same membrane material used in both stages, the area required for the stage 1 doubles that of the stage 2 in all the temperature range under study, in agreement with other systems in literature [53,54]. Brinkmann et al. [55] reported that for the Polyactive[®] membrane, an area of 300 m^2 and slightly more than 8 m^2 were needed in stage 1 and stage 2, respectively, which was enabled by using different types of module configuration in each stage to separate CO_2 from flue gas. Hussain and Hägg [45] analyzed an inlet stream with 700 MMSCFD, 10% CO_2 , with pressure ratios of 100 and 80 for stage 1 and stage 2, respectively, and concluded that the effective area of membrane 1 and 2 should be $8.20 \cdot 10^5 \text{ m}^2$ and $2.32 \cdot 10^5 \text{ m}^2$ in the first and the second membrane module, even for a CO_2/N_2 selectivity of 200. In this work, when the two stages are operated with different membrane materials and temperatures, 298 K and 343 K in stage 1 and stage 2, respectively, the required membrane area in stage 2 (IL-CS – Zeolite A/PTMSP and Pervap 4060 – Zeolite A/PTMSP configurations, in this work), dominates the total membrane area of the system. The reason may be that ZA/PTMSP is the membrane material with the highest CO_2/N_2 separation and permeation flux, and its high thermal stability allows increasing the operating

temperature in stage 2 without losing permselectivity. Fig. 6 shows that this increase from 298 K to 343 K reduces the membrane area of stage 2 to a 67% in the ZA/PTMSP – ZA/PTMSP and Pervap 4060 – ZA/PTMSP, respectively, without the need of intermediate compressor or final vacuum [41]. It should be remarked that the use of the hybrid IL-CS membrane in stage 1 is able to reduce the influence of temperature even on the ZA/PTMSP MMM performance in stage 2, as plotted in Fig. 6(a). This results reflects the translation of the negligible influence of temperature on the ideal CO_2/N_2 selectivity through the IL-CS hybrid membrane material [30] to a separation process performance.

Thus, to obtain 90% permeate concentration in CO_2 and 90% CO_2 removal efficiency, the membrane area in the stage 1 should be 39, 22 and 4 times that at laboratory scale, for the IL-CS – ZA/PTMSP, ZA/PTMSP – ZA/PTMSP and Pervap 4060 – ZA/PTMSP system configurations, respectively. The membrane area of the necessary ZA/PTMSP membrane at stage 2 should be 279 ± 4 times the lab-scale membrane, both at 298 K and 343 K, for the IL-CS – ZA/PTMSP system, 39 and 15 times the lab-scale membrane, for the ZA/PTMSP – ZA/PTMSP system and 87 and 43 times the lab-scale membrane for the Pervap 4060 – ZA/PTMSP system.

The CO_2 purity of the permeate is enhanced with increasing operating temperature in the stage 2 (not shown), due to the positive activation energies for CO_2 permeability of the ZA/PTMSP MMM used in stage 2 (Table 4) because the CO_2/N_2 selectivity of the ZA/PTMSP MMM is higher than those of the others [33]. By placing a high permeability and selectivity membrane material in stage 2, it is possible to increase the CO_2 purity in the permeate even at low CO_2 concentration in the feed (*i.e.*, 10%), instead of increasing the pressure ratio [56]. Besides, this makes the use of a compressor between the stages unnecessary [24].

Likewise, operating at high temperature in the stage 2 with a highly permselective membrane material, the required area to reach the 90% separation targets is reduced. From the system configurations studied in this work, the one that requires the least total membrane area to reach the 90% purity and removal efficiencies targets, is that of Pervap 4060 at stage 1 and ambient temperature and ZA/PTMSP MMM at 343 K at stage 2. For a removal efficiency of 70%, however, the membrane area required in stage 1 and stage 2 would be only 291 and 18 cm^2 , for the ZA/PTMSP – ZA/PTMSP system, 54 and 22 cm^2 , for the Pervap 4060 – ZA/PTMSP system, and 721 and 41 cm^2 , for the IL-CS – ZA/PTMSP system, respectively, with CO_2 removal efficiencies in the range 89–95%, 87–94% and 80 – 90%, respectively. These values give scope to the further development and scalability of novel CO_2 -selective membrane materials for carbon capture processes.

4. Conclusions

The experimental evaluation of the binary CO_2 - N_2 separation performance using a two-stage membrane system with two different membranes in series has been carried out to see whether a high permeation flux in stage 1 and high permeation and selectivity in stage 2, can lead to acceptable CO_2 removal efficiency and CO_2 concentration in the permeate, as design targets, avoiding the use of intermediate compressor or vacuum simultaneously, as well as introducing novel mixed matrix membrane materials in gas separation. When the system is fed with a CO_2 content of 10%, the permeate is enriched to a CO_2 concentration from 26 to 43% with a global removal efficiency up to 13% with the Pervap 4060 membrane in stage 1. The final permeate is enriched to 26, 43 and 40% when the membrane in the first stage is IL-CS, ZA/PTMSP or Pervap 4060, respectively. The CO_2 removal efficiency of stage 2 is 49 and 64% for the IL-CS – ZA/PTMSP and Pervap 4060 – ZA/PTMSP systems. These experimental data agree well with a

mathematical model, as a function of the membrane material and temperature in stage 2, for each two-stage system combination, at low CO₂ concentration in the feed.

Applying this model, we can estimate that, to attain a 90% CO₂ purity and removal efficiency at the exit, the lowest total membrane area required is obtained for the Pervap 4060 – ZA - PTMSP system, although the agreement is the worst. When the CO₂ removal efficiency is set to a lower target like 70%, the membrane area that would have to be fabricated so that these materials reach the goal in the experimental conditions of this work, would be only 291 and 18 cm² for ZA/PTMSP in stage 1 and stage 2, and 721 and 41 cm² for IL-CS and ZA/PTMSP in stage 1 and stage 2, and 54 and 22 cm² for Pervap 4060 and ZA/PTMSP for stage 1 and stage 2, respectively. These values of area are really feasible, thus giving scope to pursue the research and development of novel robust membrane materials and their potential in CO₂ capture processes. Since we have observed that the permeability and selectivity of this novel membrane materials are not greatly affected by the reduction in thickness in composite membranes [57], we can expect an improvement of the performance. Further work on the effect of impurities such as water vapor is being conducted in our group.

Acknowledgments

This work is partially based on a concept from Eliot S. Gerber (U. S.A.), for which he is gratefully acknowledged. The authors are also grateful for the financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under project CTQ2012-31229. A.F.B. and C.C.C. also thank the MINECO for the Early Stage Researcher (BES2013-064266) and “Ramón y Cajal” (RYC2011-0855) contracts, respectively.

Appendix A. Mathematical model

The applied mathematical model used in this work is composed of a set of equations implemented using two different models: one covering the equations governing the membrane in stage 1 and the other used to describe the membrane in stage 2. As the permeate stream of the first stage feeds the second one, both models are connected by means of port and stream types. All the set of equations are solved using the software Aspen Custom Modeler by AspenTech®.

The overall mass balance and the component mass balance are carried out for each stage in Fig. A.1, considering x_{r2} as y_1 , so that the permeate stream of the stage 1 is the feed to stage 2. Since the gas separation performance depends on the membrane material, gas components in the mixture and the process conditions, the governing flux equation for the gas permeation mechanism follows Fick’s law, where the driving force is the difference in partial pressures over the membrane:

$$\frac{q_{p,i}}{A_j} = \frac{q_p \cdot y_{p,i}}{A_j} = J_i = \frac{P_i}{\delta} (p_f \cdot x_f - p_p \cdot y) \quad (\text{A.1})$$

where J (m³(STP)/m² h) is the flux of gas component i , q_p is the volumetric flow rate of the permeating gas i (m³(STP)/h), P_i is the intrinsic permeability of the membrane material for gas ($i = \text{CO}_2$ or N₂) (m³(STP)·m/m² h bar), A_j is the effective membrane area (m²) of stage j ($j = 1, 2$), δ the membrane thickness (m), p_f and p_p the pressure in the feed and permeate side, respectively, and x_f and y the molar fractions of the desired component in the feed and permeate side, respectively.

In order to account the particularity of the experimental system validated in this work, the i component flow across the membrane in Eq. (A.1) can only occur if the partial pressure of i on the feed side of the membrane ($p_{fi} \cdot x_{fi}$) is greater than the partial pressure of i on the permeate side ($p_{pi} \cdot y_i$) [21,58]. Consequently, the maximum separation reached by the membrane cannot exceed the pressure ratio (ϕ), regardless the selectivity of the membrane [22], as mentioned before:

$$\frac{y_j}{x_{fj}} \leq \frac{p_{fj}}{p_{pj}} \rightarrow \frac{y_j}{x_{fj}} \leq \phi_j \quad (\text{A.2})$$

This is related to the different strategies possible in membrane technology are present here so that two limiting cases to be considered. On one stage, the membrane ideal selectivity is greater than the pressure ratio (ϕ), the performance is determined only by the pressure ratio across the membrane and independent of the membrane selectivity, i.e. the *pressure ratio limited region*. On the other stage, the membrane selectivity may be smaller than the pressure ratio, which is named as the *membrane selectivity limited region*, the membrane separation is determined only by the membrane selectivity and independent of the pressure ratio [58], as in Eq. (A.3)

$$y_j = \frac{\alpha_j \cdot x_{fj}}{1 - x_{fj} \cdot (1 - \alpha_j)} \quad (\text{A.3})$$

The flow rate of the different gases passing through the membrane has to be evaluated. Eq. (A.4) describes the CO₂ transport as function of the membrane area. When $F_{r2} = F_{p1}$,

$$\theta_j \cdot y_j = P_j \cdot (A_j / F_{fj}) \cdot p_{fj} \cdot (x_j - (y_j / \phi_j)) \cdot (F_{pj} / (F_{pj} + F_{dj})) \quad (\text{A.4})$$

where P_j is the CO₂ permeability, F_{fj} the feed flow and p_{fj} the pressure of the feed stream.

For a given feed flow rate and feed composition, the membrane properties (permeability and selectivity), effective membrane area, and fixed operating conditions such as pressures, pressure ratios and temperature of each stage are fixed as design parameters and the solution of system equations provides the overall performance in terms of the CO₂ purity and the recovery in the final permeate stream.

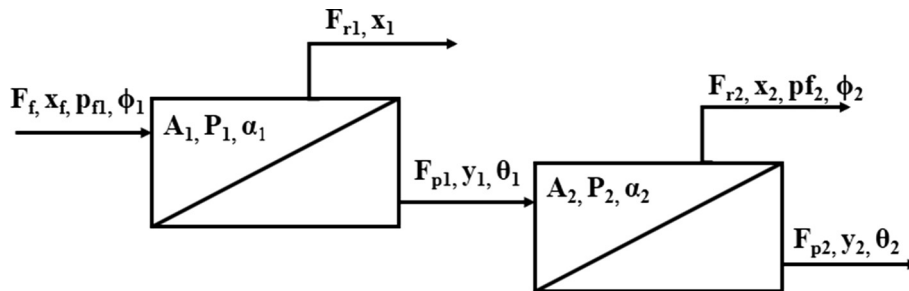


Fig. A.1. Schematic diagram of the two step membrane system used in this work. Symbols are described in Appendix B.

Appendix B. List of symbols

See Tables B.1 and B.2.

Table B.1

Variables used in the mathematical equations.

Variable description	Units	Symbols
<i>Input variables</i>		
CO ₂ feed molar fraction	–	x_{fj}
Feed pressure (experimentally obtained from backpressure regulator (2) in Fig. 1)	bar	p_{fj}
Permeate pressure (experimentally obtained from pressure gauge (3))	bar	p_{pj}
Pressure ratio	–	Φ_j
Feed flow rate (experimentally obtained from mass flow controllers (1) in Fig. 1)	mol·s ⁻¹	F_{fj}
Permeate flow rate (experimentally obtained from flowmeter (6) in Fig. 1)	mol·s ⁻¹	F_{pj}
Dilution flow rate (measured in mass flow controller (1) in Fig. 1)	mol·s ⁻¹	F_d
<i>Output variables</i>		
CO ₂ permeate molar fraction (experimentally obtained from gas analyzer (7) in Fig. 1)	–	y_j
CO ₂ retentate molar fraction (set in mass flow controllers (1) in Fig. 1)	–	x_j
CO ₂ removal efficiency	–	e
Flow rates ratio	–	$\theta_{j-}, F_{pj}/F_{fj}$

j = stage 1 or 2, respectively.

Table B.2

Other symbols appearing in the text and equations.

Description	Units	Symbols
<i>Other variables</i>		
Area	m ²	A
Permeability	m ³ (STP)/m ² h bar	P
Solubility	cm ³ (STP)·cm/cm ² ·s·cmHg	S
Diffusivity	cm ² /s	D
Selectivity	–	α
Activation energy	kJ/mol	E_a
Thickness	m	δ
Temperature	K	T
Flux	m ³ (STP)/m ² h	J
Volumetric flow rate of the permeating gas	m ³ (STP)/h	q_p
<i>Acronyms</i>		
Poly(trimethyl-1-silylpropyne)	–	PTMSP
Mixed matrix membranes	–	MMM
Zeolite 4A	–	ZA
Poly(dimethylsiloxane)	–	PDMS
Ionic liquid	–	IL
Chitosan	–	CS

References

- [1] SETIS, Carbon Capture, Use and Storage, Carbon Dioxide Capture Storage Eur. Ind. Initiat., 2014, pp. 1–5. <<http://decarboni.se/publications/carbon-capture-use-and-storage-legal-resource-net>> (accessed May 10, 2017).
- [2] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, A. Faaij, Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes, Prog. Energy Combust. Sci. 38 (2012) 87–112, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2011.05.001>.
- [3] O. de Queiroz Fernandes Araújo, J.L. de Medeiros, Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation, Curr. Opin. Chem. Eng. 17 (2017) 22–34, <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2017.05.004>.
- [4] L. Gomez-Coma, A. Gareca, J.C. Rouch, T. Savart, J.F. Lahitte, J.C. Remigy, A. Irabien, Membrane modules for CO₂ capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized, J. Memb. Sci. 498 (2016) 218–226, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.023>.
- [5] M. Wang, A.S. Joel, C. Ramshaw, D. Eimer, N.M. Musa, Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a critical review, Appl. Energy. 158 (2015) 275–291, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.083>.
- [6] E. Chabanon, R. Bounaceur, C. Castel, S. Rode, D. Roizard, E. Favre, Pushing the limits of intensified CO₂ post-combustion capture by gas-liquid absorption through a membrane contactor, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 91 (2015) 7–22, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccep.2015.03.002>.
- [7] C.A. Scholes, J. Bacus, G.Q. Chen, W.X. Tao, G. Li, A. Qader, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Pilot plant performance of rubbery polymeric membranes for carbon dioxide separation from syngas, J. Memb. Sci. 389 (2012) 470–477, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.011>.
- [8] H. Lin, Z. He, Z. Sun, J. Vu, A. Ng, M. Mohammed, J. Kniep, T.C. Merkel, T. Wu, R. C. Lambrecht, CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture – Part I: membrane development, J. Memb. Sci. 457 (2014) 149–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.020>.
- [9] J. Pohlmann, M. Bram, K. Wilkner, T. Brinkmann, Pilot scale separation of CO₂ from power plant flue gases by membrane technology, Int. J. Greenh. Gas Control. 53 (2016) 56–64, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.033>.
- [10] S. Roussanaly, R. Anantharaman, K. Lindqvist, H. Zhai, E. Rubin, Membrane properties required for post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants, J. Memb. Sci. 511 (2016) 250–264, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.035>.
- [11] P. Gabrielli, M. Gazzani, M. Mazzotti, On the optimal design of membrane-based gas separation processes, J. Memb. Sci. 526 (2016) 118–130, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.022>.
- [12] N.C. Mat, G.G. Lipscomb, Membrane process optimization for carbon capture, Int. J. Greenh. Gas Control. 62 (2017) 1–12, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.04.002>.
- [13] L.M. Robeson, The upper bound revisited, J. Memb. Sci. 320 (2008) 390–400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>.
- [14] L.M. Robeson, Polymer blends in membrane transport processes, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 11859–11865.
- [15] J.C. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D.E. Wiley, H. Li, M.T. Ho, E. Mangano, S. Brandani, Emerging CO₂ capture systems, Int. J. Greenh. Gas Control. 40 (2015) 126–166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.018>.
- [16] A.M. Arias, M.C. Mussati, P.L. Mores, N.J. Scenna, J.A. Caballero, S.F. Mussati, Optimization of multi-stage membrane systems for CO₂ capture from flue gas, Int. J. Greenh. Gas Control. 53 (2016) 371–390, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.08.005>.
- [17] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, E.S. Rubin, Membrane-based carbon capture from flue gas: a review, J. Clean. Prod. 103 (2015) 286–300, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.050>.
- [18] X. He, M.B. Hägg, Hollow fiber carbon membranes: investigations for CO₂ capture, J. Memb. Sci. 378 (2011) 1–9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.070>.
- [19] K. Ramasubramanian, H. Verweij, W.S. Winston Ho, Membrane processes for carbon capture from coal-fired power plant flue gas: a modeling and cost study, J. Memb. Sci. 421–422 (2012) 299–310, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.029>.
- [20] L. Zhao, E. Riensche, M. Weber, D. Stolten, Cascaded membrane processes for post-combustion CO₂ capture, Chem. Eng. Technol. 35 (2012) 489–496, <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201100462>.
- [21] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes, J. Memb. Sci. 359 (2010) 126–139, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>.
- [22] Y. Huang, T.C. Merkel, R.W. Baker, Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes, J. Memb. Sci. 463 (2014) 33–40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.016>.
- [23] T.C. Merkel, X. Wei, Z. He, L.S. White, J.G. Wijmans, R.W. Baker, Selective exhaust gas recycle with membranes for CO₂ capture from natural gas combined cycle power plants, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 1150–1159, <http://dx.doi.org/10.1021/ie302110z>.
- [24] M. Yuan, K. Narakornpijit, R. Haghpanah, J. Wilcox, Consideration of a nitrogen-selective membrane for postcombustion carbon capture through process modeling and optimization, J. Memb. Sci. 465 (2014) 177–184, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.026>.
- [25] J.P. Van-der-Sluijs, C.A. Hendriks, K. Blok, Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gas, Energy Convers. Manage. 33 (1992) 429–436.
- [26] E. Gerber, Production of electric power from fossil fuel with almost zero air pollution, WO2015076859A1, 2015.
- [27] A. Brunetti, Y. Sun, A. Caravella, E. Drioli, G. Barbieri, Process intensification for greenhouse gas separation from biogas: more efficient process schemes based on membrane-integrated systems, Int. J. Greenh. Gas Control. 35 (2015) 18–29, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.01.021>.
- [28] A.S. Bhowan, Status and analysis of next generation post-combustion CO₂ capture technologies, Energy Procedia. 63 (2014) 542–549, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.059>.
- [29] K. Lindqvist, S. Roussanaly, R. Anantharaman, Multi-stage membrane processes for CO₂ capture from cement industry, Energy Procedia (2014) 6476–6483, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.683>.
- [30] R. Koc, N.K. Kazantzis, Y.H. Ma, Membrane technology embedded into IGCC plants with CO₂ capture: an economic performance evaluation under uncertainty, Int. J. Greenh. Gas Control. 26 (2014) 22–38, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.04.004>.
- [31] E. Santos, E. Rodríguez-Fernández, C. Casado-Coterillo, A. Irabien, Hybrid ionic liquid-chitosan membranes for CO₂ separation: mechanical and thermal behavior, Int. J. Chem. React. Eng. 14 (2016) 713–718, <http://dx.doi.org/10.1515/ijcre-2014-0109>.

- [32] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia, A. Irabien, LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) mixed-matrix membranes for high-temperature CO₂/N₂ separation, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015) 658–666, <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201400641>.
- [33] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia, A. Irabien, Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.* 157 (2016) 102–111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.032>.
- [34] F. Ahmad, K.K. Lau, A.M. Shariff, G. Murshid, Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO₂ capture from natural gas, *Comput. Chem. Eng.* 36 (2012) 119–128, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.08.002>.
- [35] M. Binns, S. Lee, Y.-K. Yeo, J.H. Lee, J.-H. Moon, J. Yeo, J.-K. Kim, Strategies for the simulation of multi-component hollow fibre multi-stage membrane gas separation systems, *J. Memb. Sci.* 497 (2016) 458–471, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.023>.
- [36] S.S.M. Lock, K.K. Lau, F. Ahmad, A.M. Shariff, Modeling, simulation and economic analysis of CO₂ capture from natural gas using cocurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 36 (2015) 114–134, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.02.014>.
- [37] R. Qi, M.A. Henson, Optimal design of spiral-wound membrane networks for gas separations, *J. Memb. Sci.* 148 (1998) 71–89, [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00143-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00143-4).
- [38] M.H. Murad Chowdhury, X. Feng, P. Douglas, E. Croiset, A new numerical approach for a detailed multicomponent gas separation membrane model and AspenPlus simulation, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 773–782, <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200500077>.
- [39] M.J. Thundiyil, Y.H. Jois, W.J. Koros, Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in a glassy polyimide, *J. Memb. Sci.* 152 (1999) 29–40, [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00153-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00153-7).
- [40] J. Kotowicz, T. Chmielniak, K. Janusz-Szymańska, The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant, *Energy.* 35 (2010) 841–850, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2009.08.008>.
- [41] R. Qi, M.A. Henson, Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming, *Comput. Chem. Eng.* 24 (2000) 2719–2737, [http://dx.doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00625-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00625-6).
- [42] M. Scholz, T. Harlacher, T. Melin, M. Wessling, Modeling gas permeation by linking nonideal effects, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1079–1088, <http://dx.doi.org/10.1021/ie202689m>.
- [43] F. Ahmad, K.K. Lau, A.M. Shariff, Removal of CO₂ from natural gas using membrane separation system: modeling and process design, *J. Appl. Sci.* 10 (2010) 1134–1139.
- [44] H. Lababidi, G.A. Al-Enezi, H.M. Ettouney, Optimization of module configuration in membrane gas separation, *J. Memb. Sci.* 112 (1996) 185–197, [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00283-9](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(95)00283-9).
- [45] A. Hussain, M.-B. Hägg, A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane, *J. Memb. Sci.* 359 (2010) 140–148, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.035>.
- [46] V. Sebastián, I. Kumakiri, R. Bredesen, M. Menéndez, Zeolite membrane for CO₂ removal: operating at high pressure, *J. Memb. Sci.* 292 (2007) 92–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.017>.
- [47] J.S. Lee, W. Madden, W.J. Koros, Antiplasticization and plasticization of Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes—Part A. Experimental, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 232–241, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.12.033>.
- [48] J.S. Lee, W. Madden, W.J. Koros, Antiplasticization and plasticization of Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes. Part B. Modeling, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 242–251, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.12.034>.
- [49] A.F. Ismail, W. Lorna, Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Sep. Purif. Technol.* 27 (2002) 173–194, [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00211-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00211-8).
- [50] T. Visser, G.H. Koops, M. Wessling, On the subtle balance between competitive sorption and plasticization effects in asymmetric hollow fiber gas separation membranes, *J. Memb. Sci.* 252 (2005) 265–277, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.015>.
- [51] C.A. Scholes, J. Jin, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Competitive permeation of gas and water vapour in high free volume polymeric membranes, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 53 (2015) 719–728, <http://dx.doi.org/10.1002/polb.23689>.
- [52] E. Favre, Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: can gas permeation membranes compete with absorption?, *J. Memb. Sci.* 294 (2007) 50–59, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.007>.
- [53] L. Zhao, E. Riensche, L. Blum, D. Stolten, Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: energetic and economic analyses, *J. Memb. Sci.* 359 (2010) 160–172, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.003>.
- [54] J. Franz, S. Schiebahn, L. Zhao, E. Riensche, V. Scherer, D. Stolten, Investigating the influence of sweep gas on CO₂/N₂ membranes for post-combustion capture, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 13 (2013) 180–190, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.008>.
- [55] T. Brinkmann, J. Pohlmann, M. Bram, L. Zhao, A. Tota, N. Jordan Escalona, M. de Graaff, D. Stolten, Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 39 (2015) 194–204, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.010>.
- [56] H. Zhai, E.S. Rubin, Techno-economic assessment of polymer membrane systems for postcombustion carbon capture at coal-fired power plants, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 3006–3014, <http://dx.doi.org/10.1021/es3050604>.
- [57] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Etxeberria-Benavides, J. Zuñiga, A. Irabien, Comparison of flat and hollow fiber mixed matrix composite membranes for CO₂ separation with temperature, *Chem. Eng. Technol.* 40 (2017) 997–1007, <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201600580>.
- [58] R.W. Baker, in: *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, England, 2004, [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83139-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83139-7).

4.6. Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M.G., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of Zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes. RSC Adv. 8, 3536-3546.

Resumen

Ampliar el conocimiento de la influencia del vapor de agua en nuevas membranas mixtas (MMM) podría favorecer la integración de nuevos materiales de membrana en la recuperación de CO₂ de corrientes industriales húmedas. En este trabajo, se ha investigado el efecto del vapor de agua en la permeabilidad de N₂, CH₄ y CO₂ a través de una MMM de 20 % (m/m) de la zeolita hidrófila 4A y el hidrófobo PTMSP, en el rango de humedad relativa de 0 – 75 %. Mientras que en las membranas de PTMSP puro la permeabilidad de todos los gases disminuye con la actividad del vapor de agua, sin variar la selectividad CO₂/N₂ y CO₂/CH₄, en las MMM de zeolita A/PTMSP la permeabilidad de CO₂ aumenta con el contenido de agua en el sistema, lo que da lugar a un aumento de la selectividad CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ en comparación con el polímero puro.

Se ha estudiado también la adsorción de gases para observar el efecto que la humedad residual en la zeolita 4A tiene en la solubilidad de los demás gases. Se evaluó el comportamiento de la solubilidad y la permeabilidad húmedas mediante un modelo simple basado en la teoría NELF, que tiene en cuenta la solubilidad en una mezcla multicomponente y la difusión de gases en presencia de humedad relativa, así como los efectos opuestos de la hidrofobicidad del PTMSP y la hidrofiliidad de la zeolita A, con buena precisión del ajuste.

Original abstract

Increasing the knowledge of the influence of water vapor in new MMM could favor the integration of novel membrane materials in the recovery of CO₂ from wet industrial streams. In this work, the water vapor effect on the N₂, CH₄ and CO₂ permeability through mixed matrix membranes (MMMs) comprised of 20 wt.% hydrophilic Zeolite 4A in hydrophobic PTMSP polymer were investigated in the relative humidity range 0 - 75%. While in the pure PTMSP membranes, the permeability of all gases decreases with water vapor activity, with almost unchanged CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities, in Zeolite A/PTMSP MMMs, the CO₂ permeability increases with increasing water content in the system, resulting in an increase in CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities with respect to pure PTMSP.

Gas sorption was studied so that the effect the residual humidity in the Zeolite 4A has on the sorption of the different gases helped explaining the permeability observations. The sorption and humid permeation behavior were evaluated by a simple model equation based on the NELF theory, taking into account the multicomponent gas sorption and diffusion in the presence of

humidity, as well as the counteracting effects of the hydrophobic PTMSP and hydrophilic Zeolite A in a very accurate way.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2018, 8, 3536

Effect of relative humidity on the gas transport properties of zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes†

 Ana Fernández-Barquín,^a Riccardo Rea,^b Davide Venturi,^b Marco Giacinti-Baschetti,^b Maria Grazia De Angelis,^b Clara Casado-Coterillo^b and Ángel Irabien^a

Increasing the knowledge of the influence of water vapor in new mixed matrix membranes (MMMs) could favor the integration of novel membrane materials in the recovery of CO₂ from wet industrial streams. In this work, the water vapor effect on the N₂, CH₄ and CO₂ permeability through MMMs comprised of 20 wt% hydrophilic zeolite 4A in hydrophobic PTMSP polymer were investigated in the relative humidity range 0–75%. While in the pure PTMSP membranes, the permeability of all gases decreases with water vapor activity, with almost unchanged CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities, in zeolite A/PTMSP MMMs, the CO₂ permeability increases with increasing water content in the system up to 50% R.H., resulting in an increase in CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities with respect to pure PTMSP. Gas sorption was studied so that the effect the residual humidity in the zeolite 4A has on the sorption of the different gases helped explaining the permeability observations. The sorption and humid permeation behavior were evaluated by a simple model equation based on the NELF theory, taking into account the multicomponent gas sorption and diffusion in the presence of humidity, as well as the counteracting effects of the hydrophobic PTMSP and hydrophilic zeolite A in a very accurate way.

 Received 4th December 2017
 Accepted 10th January 2018

DOI: 10.1039/c7ra13039b

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Carbon dioxide emissions from fossil fuel combustion are a major contributor to climate change and global warming. One way to reduce CO₂ emissions to the atmosphere is carbon capture, utilization and storage (CCUS). Nowadays, post-combustion CO₂ capture is the strategy that can be implemented with the lowest technical risk and thus has the greatest near-term potential in the CO₂ capture.^{1–3}

Among novel concepts for post-combustion capture, membrane separation is emerging as a promising technology to solve the drawbacks of conventional chemical absorption.^{4,5} Compared to the traditional technologies, membrane gas separation shows better prospects for industrial application due to its module compactness and modularity, operation simplicity and reliability, cost efficiency, energy saving, and environmental impact.^{6,7}

Polymeric membranes show the highest maturity among the existing membrane materials for CO₂ separation, although relatively few polymeric membranes have been commercialized for gas separation, compared to the number of polymeric materials commercially available.⁸ This is attributed to various reasons such as the lack of performance on productivity and separation selectivity, as polymeric membranes normally present a trade-off between selectivity and permeability,⁹ as well as module fabrication and lack of information regarding the performance in the presence of impurities in the CO₂ streams, such as water vapour.¹⁰

Mixed matrix membranes (MMMs) constitute one of the ways of enhancing the performance of polymeric membranes. MMM combine the molecular sieving effect of inorganic fillers with the good processability of polymers achieving new materials with synergistic functional properties.¹¹ Material selection for both polymeric matrices and sieve phases is a key aspect in the synthesis of MMMs. As the performance of the MMM is limited by the polymer performance, a highly performing polymer should be used as continuous matrix.^{12,13} In this work, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), a polymer with one of the highest gas permeabilities, was chosen. PTMSP is a glassy polymer with extremely high fractional free volume (0.29),^{14,15} whose glassy structure leads to a low chain mobility and a glass transition temperature higher than 523 K, making it a good material for high temperature gas separations.^{16,17} However, its large gas permeability is coupled with low ideal selectivity⁹ and

^aDepartment of Chemical and Biomolecular Engineering, ETSIT. Universidad de Cantabria, Avda Los Castros S/N, 39005 Santander, Spain. E-mail: casadoc@unican.es

^bDipartimento di Ingegneria Civile Chimica Ambientale e dei Materiali, Alma Mater Studiorum-Università di Bologna, Via Terracini 28, Bologna, Italy

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7ra13039b

a tendency to undergo physical ageing,¹⁸ which limits the applicability of PTMSP as pure membrane material. We have overcome these drawbacks by adding small-pore zeolites with low Si/Al ratio to the hydrophobic PTMSP polymer, and both components showed good compatibility so that no defects were found in the interphase between the polymer and the filler.¹⁹

The effect of minor compounds frequently present in industrial separations can affect significantly the polymer membrane behaviour.^{20,21} In particular, the influence of water vapour on membrane permeability and selectivity is stronger than that of other minor components regarding competitive sorption, plasticization and ageing.² Besides, this influence depends on the hydrophilic or hydrophobic character of the membrane material or the affinity of water with the different gases.^{22,23} In spite of the amount of works on high free volume glassy membranes,^{16,24,25} to the best of our knowledge, only a few have dealt with the water effect on the gas permeability through such polymer membranes as PTMSP, PIM-1 and thermally rearranged (TR) materials.^{21,26,27} In all such membranes, the presence of humidity reduced the gas permeability affecting to a lesser extent the selectivity. Therefore, there is still limited information on the effect of water vapour in these high free volume polymer membranes,^{17,28} and even less in MMMs.

In this work, we studied the water vapour effect on N₂, CH₄ and CO₂ gas sorption and permeation through the 20 wt% zeolite A/PTMSP MMM developed in our laboratory¹⁹ in the range 0–75% relative humidity (R.H.). This MMM is comprised of a hydrophilic porous filler in a hydrophobic high free volume matrix. The performance of the MMM has been compared to that of pure PTMSP membranes. These experimental results have been described by a simple but effective model that describes the permeation process under humid conditions in the framework of the solution-diffusion mechanism. In particular, the free volume theory was considered to account for the gas diffusivity²⁹ while the solubility, taking into account the multicomponent competitive sorption of gas and water in the membrane,³⁰ was modelled by the NELF model. For this purpose, the N₂, CH₄ and CO₂ sorption curves of this MMM have been also experimentally obtained by means of the pressure-decay technique to be introduced in the model applied in this work.

2. Results and discussion

In Fig. 1, the N₂, CH₄ and CO₂ permeabilities obtained at 35 °C and 1 bar of upstream pressure, in the range of 0–75% R.H. are plotted as a function of water vapour activity. The dry gas permeability of pure PTMSP membranes agrees with the range reported for other PTMSP membranes in literature.^{16,24,25}

Interestingly, the addition of zeolite A to PTMSP in the MMM caused a decrease of permeability in the order of magnitude of 50% for N₂ and CH₄, and to a lesser extent for CO₂. This has been previously attributed to the MMM dual-layer morphology, as already reported in a previous work.¹⁹ This MMM is comprised of two layers, one almost pure PTMSP layer at the top, and a zeolite layer at the bottom where the PTMSP acts as binder and the zeolite particles partly occupy the free volume of the final MMM. This contributes to the rigidification and

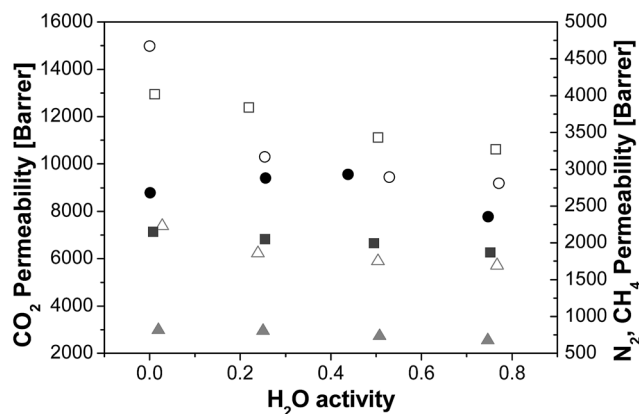


Fig. 1 Permeability (barrer) at different relative humidity ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1\text{ bar}$) for the zeolite A/PTMSP MMM (full symbols) and PTMSP membranes (void symbols). N₂ (grey triangles), CH₄ (dark grey squares) and CO₂ (black circles).

densification of the membrane matrix, by reducing further the flexibility of the polymer chains and somewhat inhibiting the gas diffusion.³¹ In that work, we observed that the CO₂ permeability decreased with increasing temperature up to a maximum zeolite loading that depended on the composition of the zeolite particles, thus revealing the molecular sieving effect of the zeolite A in the PTMSP matrix.

Regarding the water effect, the gas permeability through PTMSP membranes generally decreased with increasing water activity for all gases investigated, in agreement with other polyimide membranes made of PIM-1^{21,32} or Matrimid,²⁹ due to the reduction in diffusivity when water molecules occupy part of the free volume of the polymer. The gas permeability through the zeolite A/PTMSP MMM also decreased for N₂ and CH₄ with increasing water activity, while the CO₂ permeability showed a slight increase to about 50% RH, followed by a slight decrease. At average relative humidity, the CO₂ permeability of the MMM is similar to the value measured in pure PTMSP membranes. The behaviour of the humid gas permeability in zeolite A/PTMSP MMM can be correlated qualitatively with the gas sorption in the pure zeolite A particles, at two different hydration levels. It is well known that zeolite A is extremely hydrophilic, so that it contains some water adsorbed from the environment, at ambient conditions.^{33,34} Such water can be removed by treating the system at high temperatures. The exact quantification of the amount of water adsorbed by the zeolite as a function of relative humidity and temperature was beyond the scope of the present paper, although we checked by thermal gravimetric analysis (shown in Fig. S1 of the ESI†), the water content in the undried and dried zeolite, obtaining a 12.6% and 5.7% content of water in the undried, “as received”, and dried at 105 °C zeolite, respectively, to account for the effect of the residual water content in the zeolite sample on the sorption of the different gases with different contents of humidity (Fig. S2 of the ESI†). Since the residual water content in the MMM is in the range 0.5 to 3.1 wt%, with increasing zeolite A loading, which accounts for the dispersion of the hydrophilic zeolite in the hydrophobic polymer matrix,

these data can help interpreting the humid permeability results.

On one hand, from Fig. S2a,† it seems that the CO₂ adsorption in the zeolite is not inhibited by the presence of water, possibly due to the higher affinity of CO₂ for water molecules.^{29,35} On the other hand, we can see in Fig. S2b and S2c† that the uptake of CH₄ and N₂ in the dried zeolite sample is much higher than that measured on the undried one, which contains water molecules adsorbed from the atmosphere. This means that the water present in zeolite A does inhibit the sorption of gases like CH₄ and N₂ due to competitive effects. This behaviour is consistent with that observed in the humid permeability of the zeolite A/PTMSP MMM, where the relative humidity was detrimental for the permeation of N₂ and CH₄, but not for the transport of CO₂ molecules. Besides, the shape of the isotherms is similar to those obtained for the zeolite A at the same conditions of this work, *i.e.* low pressures, by Palomino *et al.*³⁶

The effect of water on permeability is clarified using the normalized gas permeability, defined as the ratio between the permeability at a given R.H. and the dry gas permeability, and plotted on Fig. 2. Indeed, the normalised gas permeability of pure PTMSP membranes shows a similar decrease for all three gases with increasing water activity, being somewhat stronger for CO₂. In particular, the CO₂ permeability through the PTMSP membranes is decreased by 40% from the dry value at a water activity of 0.75, whereas the permeability of N₂ and CH₄ is only reduced by 20%. The data agree with the reduction of N₂ permeability reported by Scholes *et al.*²¹ in mixed gas separation experiments and water activity below 0.40. The reduction in CO₂ permeability reported by those authors was lower than 12%, thus smaller than the reduction observed here.

The large decrease of the CO₂ permeability through the PTMSP membrane is related to a combination of competitive sorption of N₂ and CH₄ with water in the micro cavities,³² water clustering and pore blockage, which reduce diffusivity and CO₂ solubility, thus compensating the effect of CO₂ dissolution in water and the expected increase in CO₂ permeation through the membrane.³⁷ The permeability reduction with increasing water activity will be evaluated in the next section when discussing the modelling.³⁸

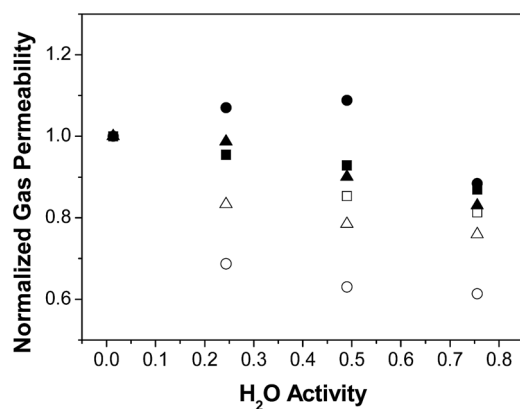


Fig. 2 Normalised gas permeability P/P_{dry} through the zeolite A/PTMSP MMM, (full symbols) PTMSP membranes (void symbols): N₂ (triangles), CH₄ (squares), CO₂ (circles).

Such decreasing trend in permeability was also observed for N₂ and CH₄ through the zeolite A/PTMSP MMM, though less pronounced than that of pure PTMSP membranes.

The deviations are attributed to the different experimental set-ups. The influence of water activity on gas permeability visible in Fig. 2 was definitively lower in the case of the zeolite A/PTMSP MMM than in the pristine PTMSP membrane. On average, the gas permeability of the MMM decreased by 9% and 15% from the dry permeability at 0.5 and 0.75 water activity, respectively. The decrease in gas permeability never exceeded $15 \pm 2.6\%$ in the R. H. range investigated. The error of experimental permeabilities, calculated by experiments repetition, is always below 3%. In contrast, the CO₂ permeability increases up to 10% at a water activity of 0.50, due to the higher affinity of CO₂ with water,²⁹ the hydrophilic character of zeolite A^{33,34} and the higher sorption at higher water activities.³⁹ The reduction of CO₂ permeability through MMM observed in Fig. 2 may be attributed to the combination of competitive sorption between

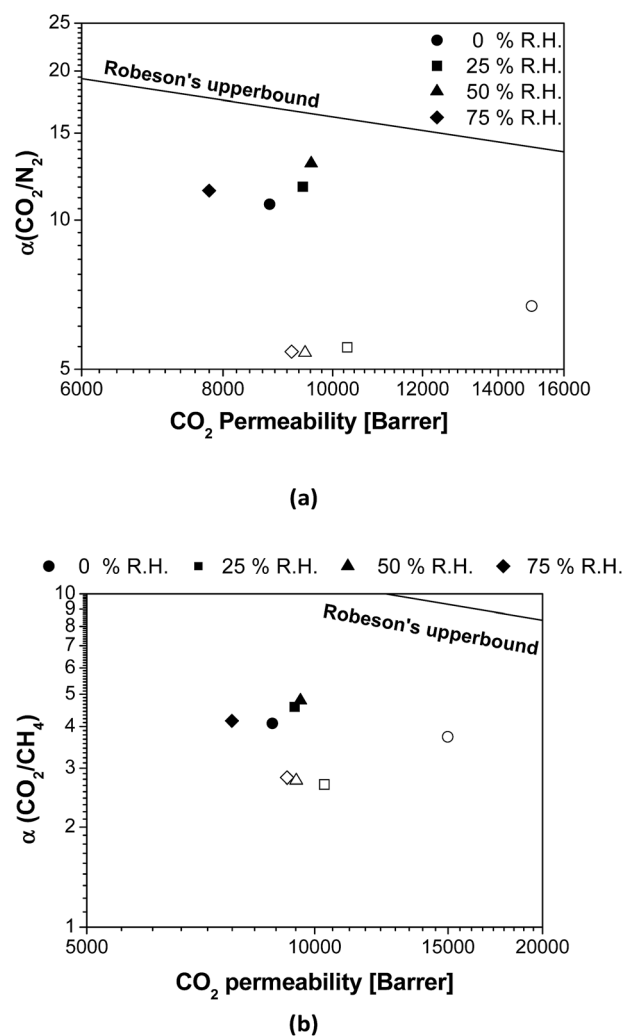


Fig. 3 Comparison of (a) CO₂/N₂ and (b) CO₂/CH₄ selectivity as a function of R.H. with the Robeson's upper bound.⁹ Open symbols: PTMSP. Filled symbols: zeolite A/PTMSP MMM. The symbols indicate the direction towards increasing relative humidity values as follows: 0% (circles) < 25% (squares) < 50% (triangles) < 75% (rhombuses).

water and gas molecules and the plasticization by water of the high free volume polymer, as observed also by Nakamura *et al.*²⁸ for PTMSP-related membranes in dry and wet states.

Fig. 3 shows the effect of the R.H. on the membrane separation performance in terms of the distance from the Robeson upper bound.⁹ In general, the CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities of pure PTMSP are not strongly affected by the presence of water in the feed, with a slight increment in the distance from the upper bound upon increasing R.H., as observed in Matrimid.²⁹ In contrast, it is clear that the overall permselectivity of the zeolite A/PTMSP MMM approaches the upper bound with increasing R.H., up to 50%. The difference in membrane performance in the presence of water vapour is attributed to the presence of the zeolite, which increased the membrane selectivity in humid conditions. This is due to the enhancement in the CO₂ permeability of the MMM with the water content in the gas feed, which leads to an additional improvement in the CO₂ selectivity in the presence of water, with respect to dry conditions.

The CO₂ permeability of the MMM is slightly lower than that of the pristine PTMSP membrane and the increase in CO₂/CH₄ selectivity is not high enough to counteract the decrease in CO₂ permeability, thus the separation performance is maintained at about the same distance from the upper bound. This agrees with other MMM formed by zeolites and glassy polymers, because of the combined effects of CH₄ and water vapour on CO₂ permeation.³⁷ This is also attributed to the reduction of free volume by the space occupied by the zeolite particles and the rigidity imparted to the polymer matrix thereby,¹⁹ which has a larger effect than plasticization or competitive sorption.⁴⁰ This issue requires some research effort in the materials knowledge, but as a starting point it can be noticed that the CO₂ solubility of the hydrated zeolite is almost the same as the dried zeolite, in opposition to the solubility of N₂ or CH₄, as discussed above regarding Fig. S2.†

2.1. Modelling of permeability in the presence of water

2.1.1. Modelling the gas solubility in the membranes. First of all, the competitive sorption effects between the gases and water in the membrane were studied in the MMM and PTMSP membranes using a thermodynamic model that describes the solubility of gases and vapours in glassy polymers, *i.e.* the Non-Equilibrium Thermodynamic model for glassy polymers.^{41,42} This model describes the non-equilibrium behaviour of a glassy polymer by using the actual polymer density as additional state variable, in order to account for the departure from equilibrium conditions. The NET-GP approach is applied by using the lattice fluid model by Sanchez-Lacombe,⁴³ giving rise to the so-called Non-Equilibrium Lattice Fluid (NELF) model. The main characteristic parameters necessary in this work are collected in Table 1. The model parameters to describe the gas solubility by NELF are a binary gas molecule–membrane interaction parameter, k_{ij} , involving the characteristic pressure of the gas–polymer mixture, and a swelling coefficient, k_{sw} , defined as the ratio between the relative polymer volume increase and the gas pressure.³⁰ They are estimated for PTMSP by adjusting the NELF model⁴⁴ with the experimental N₂, CH₄ and CO₂ sorption isotherms obtained

Table 1 Sanchez Lacombe EoS characteristic parameters for PTMSP⁴⁶ and gas and vapor molecules⁴²

Component	T^* (K)	p^* (MPa)	ρ^* (g cm ⁻³)
PTMSP	416	405	1.250
CO ₂	300	630	1.515
N ₂	145	160	0.943
CH ₄	215	250	0.500
H ₂ O	670	2400	1.050

experimentally for the PTMSP membranes, which agree with previously reported literature,^{40,45} as shown in Fig. 4, using the characteristic parameters of Table 1.

The k_{ij} , gas–polymer interaction parameter and k_{sw} , swelling parameter calculated for PTMSP are reported in Table 2. Such parameters were adjusted with the pure gas solubility isotherms in pristine PTMSP membranes, as represented in Fig. S3 in the ESI.† For all gases, k_{ij} is slightly positive, in agreement with the values reported for other glassy polymers as PIM-1⁴⁷ and HAB-6FDA polyimides.⁴⁸ For water vapour sorption, the binary parameters reported in Table 2 were adjusted using the isotherm reported by Scholes *et al.*²¹

In addition, the model has been modified to take into account the gas sorption into MMMs.^{46,49} The mass of penetrant adsorbed in the MMM per unit mass of total solid, Ω_M , is evaluated from the mass adsorbed on the pure filler per unit mass of filler, Ω_F , and that adsorbed in the polymeric phase of the MMM per unit mass of polymer, $\Omega_{P,MM}$:

$$\Omega_M = w_F \times \Omega_F + (1 - w_F) \times \Omega_{P,MM} \quad (1)$$

For “ideal” MMMs, the sorption capacities of the polymer and the filler in the composite material are considered equal to the pure component values so a simple additive rule is used to determine the sorption capacity of the composite. However, mixed matrices of high free volume glassy polymers, such as PTMSP, may not show this additive behaviour because of how the inorganic rigid phase affects the volumetric space of the polymer.⁵⁰ In a first approximation, however, we can assume that the adsorption capacity of the filler remains the same as in pure state:

$$\Omega_F = \Omega_F^0 \quad (2)$$

Eqn (2) becomes:

$$\Omega_M = w_F \Omega_F^0 + (1 - w_F) \times \Omega_{P,MM} \quad (3)$$

where, in general, polymer properties in the mixed matrix are different from the corresponding pure component values:

$$\Omega_{P,MM} \neq \Omega_P^0, \rho_{P,MM} \neq \rho_P^0 \text{ and } FFV_{P,MM} \neq FFV_P^0$$

By applying the NELF model,^{41–44} the value of $\Omega_{P,MM}$ is univocally related to the MM polymer density $\rho_{P,MM}$:

$$\Omega_{P,MM}^{NELF} = f(T, p, \rho_{P,MM}) \quad (4)$$

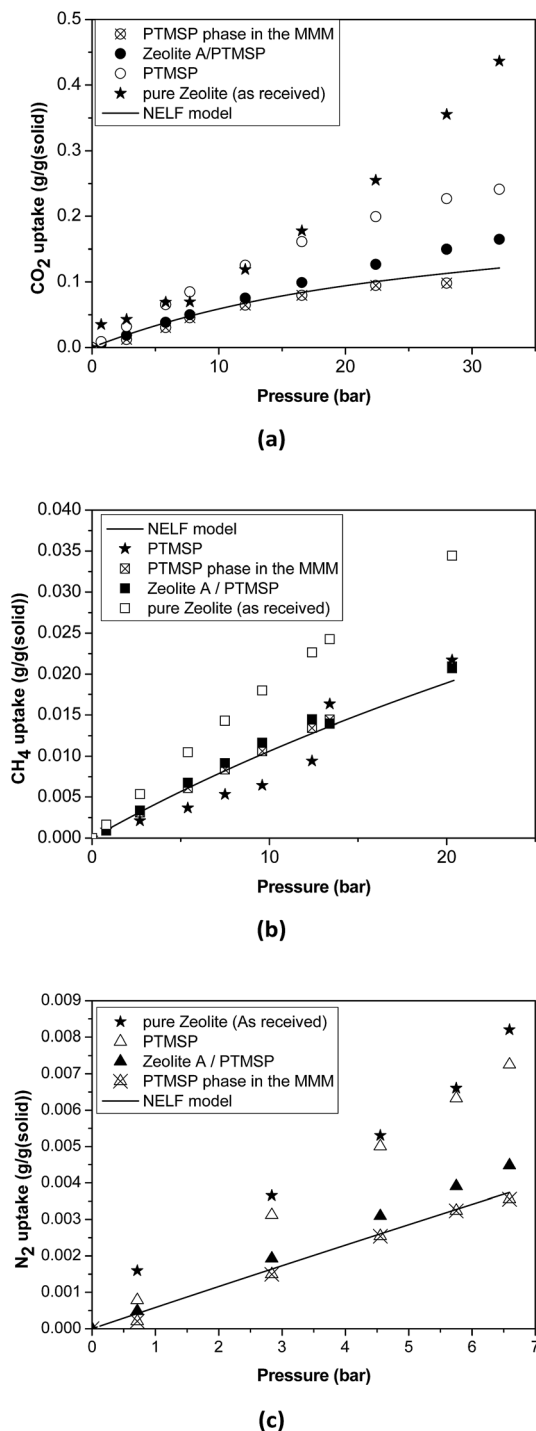


Fig. 4 Sorption isotherms in the pure zeolite, pure PTMSP, zeolite A/PTMSP MMM and the PTMSP phase in the MMM. The solid line represents the adjustment with the NELF model.

Eqn (4) was used to estimate the density of the polymer phase in the MMM, $\rho_{P,MM}$. This density value can be associated to the fractional free volume value in the MMM, $FFV_{P,MM}$ by

$$FFV_{P,MM} = \frac{\rho_p^{vdW} - 1.3\rho_{P,MM}}{\rho_p^{vdW}} \quad (5)$$

Table 2 Binary gas–PTMSP interaction and swelling parameters for the NELF model for the PTMSP sorption isotherms in Fig. S3 in ESI

Components	PTMSP	
	k_{ij}	k_{sw} (MPa ⁻¹)
CO ₂	0.075	0.009
CH ₄	0.020	0.007
N ₂	0.10	0
H ₂ O	-0.17	0

Thus, the sorption isotherm in the polymeric phase of the MMM, $Q_{P,MM}$, was adjusted by NELF model and eqn (4), looking at the MMM, pure zeolite and PTMSP membrane sorption data, and allowing $\rho_{P,MM}$ and k_{sw} to iterate, while keeping k_{ij} equal to the value obtained for pure PTMSP (Table 2). The sorption isotherms thus obtained are represented in Fig. 4 for CO₂, CH₄ and N₂, respectively. Here, it is observed that the polymer phase in the MMM adsorbs less gas than in the pure state. This is attributed to the fact that the polymeric matrix is constrained by the presence of the zeolite.

The density of the polymer in the MMM can be lower or higher than the pure polymer density in the same operation conditions, depending on the interaction with the filler. For instance, the polymer density decreased, resulting in lower FFV and transport parameters in MMM where silica domains were generated *in situ* in a PTMSP solution *via* sol-gel.⁵¹ Other studies^{31,52} revealed that when pre-formed hydrophobic fumed non-porous silica particles were added to PTMSP, lower density of the MMM than the pure PTMSP membranes was achieved, resulting in additional free volume mainly due to poor adhesion. The porous zeolite particles are larger than those non-porous silica particles so they are not supposed to disrupt the chain packing and the changes in density and permeability are caused by the flow through the zeolite particles, which depends on the size and morphology, influencing the compatibility with the polymer matrix.⁵³ In particular, the value of $\rho_{P,MM}$ that best adjusts the data of all the gases is equal to 0.885 g cm⁻³, which is higher than the value for pure PTMSP membranes, and corresponds to a lower fractional free volume $FFV_{P,MM}$ of 0.162. The swelling coefficient k_{sw} diminishes from 0.007 to 0.005 MPa⁻¹, for CH₄, and from 0.005 MPa⁻¹ to zero for CO₂. This indicates a rigidification of the polymer matrix in the MMM.

2.1.2. Modelling of the humid gas permeability. The effect of water activity, a , in the membrane on the gas permeability can thus account for the effects on gas solubility, due to competitive sorption, and gas diffusivity, due to the free volume reduction, on the permeability, according to the solution-diffusion mechanism,³⁰ as

$$P(a) = D(a)S(a) = A \exp\left(\frac{-B}{FFV(a)}\right)S(a) \quad (6)$$

where A and B are the parameters that correlate the model with the membrane material properties, for each penetrant gas.^{43,54}

Table 3 Parameters considered for the diffusivity and diffusivity + solubility based modelled permeability

Parameter	Value	Unit	Reference
\widehat{V}_{vdw} (PTMSP)	0.728	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	51
ρ (PTMSP)	0.750	g cm^{-3}	51
ρ (zeolite A)	0.720	g cm^{-3}	Commercial data from Sigma-Aldrich
ρ (PTMSP phase in the MMM)	0.885	g cm^{-3}	For the diffusivity + solubility model. From the NELF model in Section 2.1.1
ρ (zeolite A/PTMSP)	0.744	g cm^{-3}	For the diffusivity model. Calculated by the additive rule, for the 20 wt% zeolite A/PTMSP MMM, from the ρ (PTMSP)
ρ (zeolite A/PTMSP)	0.846	g cm^{-3}	For the diffusivity + solubility model. Calculated by the additive rule, with the ρ (PTMSP phase in the MMM) for the 20 wt% zeolite A/PTMSP MMM
\widehat{V}_{vdw} (H_2O)	0.602	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	29

Since for rigid glassy polymers the diffusivity is known to dominate the transport of small substances,⁵⁵ in this work, two approaches have been undertaken to model the influence of water activity on permeability. The first one considers that the predominant effect of water in the membrane matrix is due to the kinetic part of permeability in eqn (6), that is, the diffusivity. The humid gas permeability is thus expressed in terms of the humid fractional free volume, FFV, as function of the water activity a , with two adjustable parameters that depend on the gas penetrant i ,^{29,56} using a simple but effective model reported recently by Ansaloni *et al.*,²⁰ as

$$P(a) = D(a) = A_i \exp\left(\frac{-B_i}{\text{FFV}(a)}\right) \quad (7)$$

This approach estimates that the permeability reduction observed in the PTMSP-based membranes in the presence of water is only due to the reduction of the free volume because of the partial occupation by the absorbed water molecules and the zeolite particles embedded in the polymer matrix. No swelling is induced by the water vapour, due to the high rigidity of the membrane matrix and the low quantity of absorbed water by the polymer.²¹ When water is present, the FFV is estimated by considering both the occupied volume of the polymer chains, the zeolite particles and the water molecules adsorbed in the membrane matrix.^{57,58} The volume of a water molecule is assumed to be constant and proportional to its van der Waals volume over the whole water activity range. The expression that links the FFV with the water activity in this approach is given by eqn (8),

$$\text{FFV}(a) = 1 - 1.3 \frac{\widehat{V}_{\text{vdw}}}{\widehat{V}} - 1.3 \frac{\widehat{V}_{\text{vdw,H}_2\text{O}}}{\widehat{V}} \Omega(a) \quad (8)$$

where \widehat{V} and $\widehat{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ are the occupied volumes of the membrane and water, \widehat{V}_{vdw} and $\widehat{V}_{\text{vdw,H}_2\text{O}}$ are the membrane and water van der Waals volume, respectively, estimated by Bondi's method.⁵⁹

$\Omega(a)$ is the amount of water vapour in the membrane, expressed as $\text{g H}_2\text{O/g}$ membrane. In this work, this value for the pristine PTMSP membrane has been taken from water solubility isotherms reported in literature,²¹ while that of the zeolite A/PTMSP MMM has been calculated by the additive rule from water sorption in PTMSP and zeolite A,⁶⁰ respectively. All the parameters used to calculate the FFV in eqn (8) are given in Table 3.

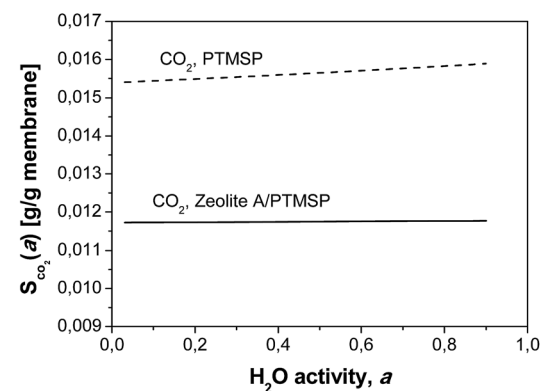
When calculating the effect of water on the gas solubility, $S(a)$, the multicomponent sorption has to be considered. Thus, a gas-water interaction parameter k_{ij} (Table 4), was added to the NELF characteristic parameters in Table 1 and the gas-polymer interaction and swelling parameters in PTMSP and MMM, k_{ij} and k_{sw} , calculated above, in order to model the solubility of CO_2 , CH_4 and N_2 in zeolite A/PTMSP MMM and pristine PTMSP membranes, in the presence of relative humidity.

The calculated humid gas solubilities $S(a)$ are plotted in Fig. 5 as a function of the water activity. It is worth remarking that the solubility of CO_2 increases with increasing water content while the solubility of the other gases decreases, because of their general lower solubility.³⁰ These observations explain some of the experimental observations discussed above, by the affinity of CO_2 -water, and the k_{ij} in Table 4.

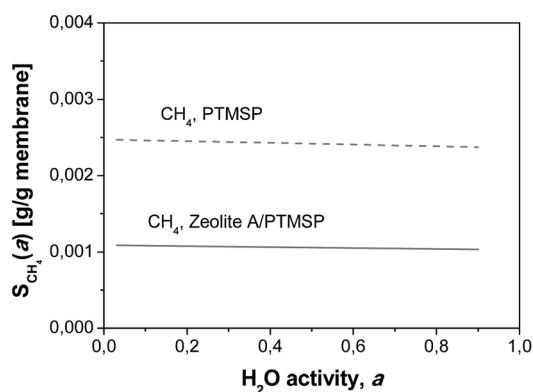
The effect of water activity in diffusivity has been estimated using the experimental data of humid gas permeability and the humid gas solubility of the membranes obtained by NELF model shown in Fig. 5, by means of the solution diffusion

Table 4 Gas-water interaction parameters used in this work, from VLE and solubility data from^{30,61}

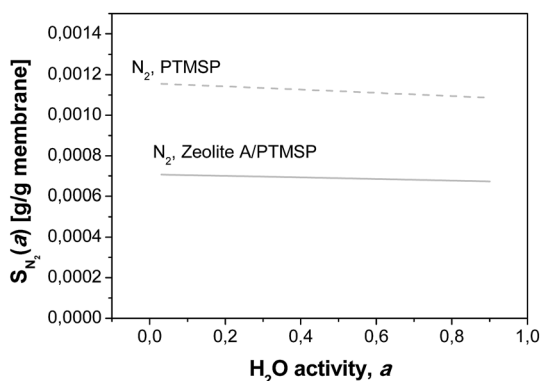
Components	k_{ij}
CO_2 - H_2O	-0.117
CH_4 - H_2O	0
N_2 - H_2O	0



(a)



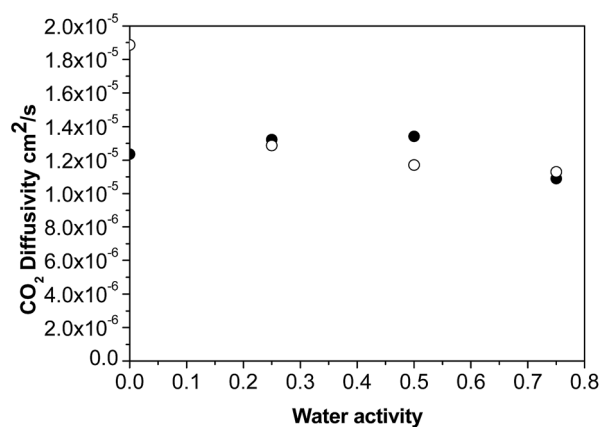
(b)



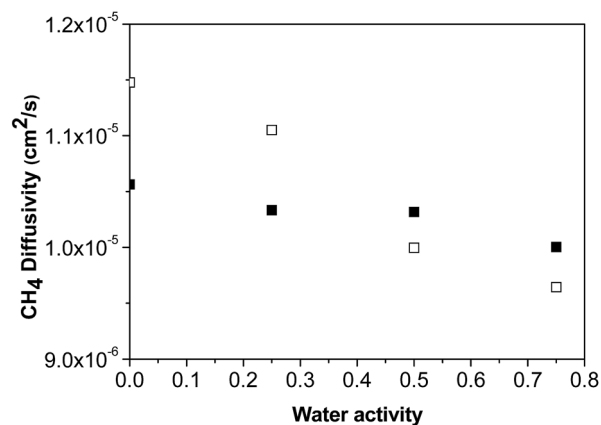
(c)

Fig. 5 Calculated humid gas solubility $S(a)$ as a function of water activity of (a) CO_2 , (b) CH_4 and (c) N_2 , and in the PTMSP membrane (dotted lines) and the zeolite A/PTMSP MMM (continuous lines) calculated by the NELF model, at the same pressure and temperature as the experimental isotherms.

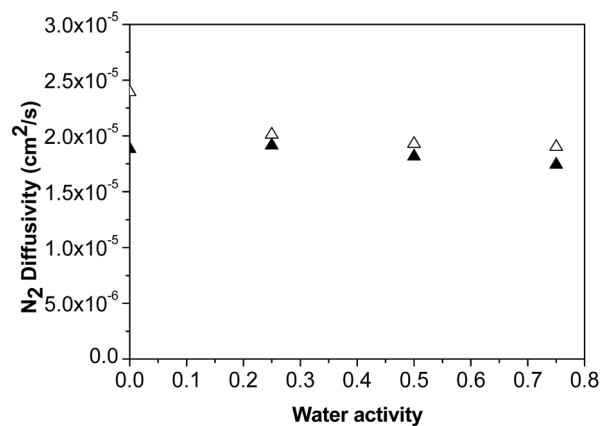
model. The humid gas diffusivities calculated this way are represented in Fig. 6. It can be seen that the expected strong influence of the decrease in gas diffusivity in the permeability with increasing water activity through the pristine PTMSP membranes is somehow softened by the effect of the zeolite particles in the MMM, because of the combining effects of competitive gas sorption and water clustering and membrane matrix rigidification mentioned above.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Calculated humid gas diffusivity $D(a)$ as a function of water activity of (a) CO_2 , (b) CH_4 and (c) N_2 , in the PTMSP membrane (void symbols) and the zeolite A/PTMSP MMM (filled symbols).

2.1.3. Comparison of permeability modelling approaches.

Once the humid gas diffusivity $D(a)$ and the humid gas solubility $S(a)$ are calculated, the humid gas permeability values obtained by eqn (6) are represented by the dotted lines in Fig. 7. The humid gas permeability obtained by the simplified model

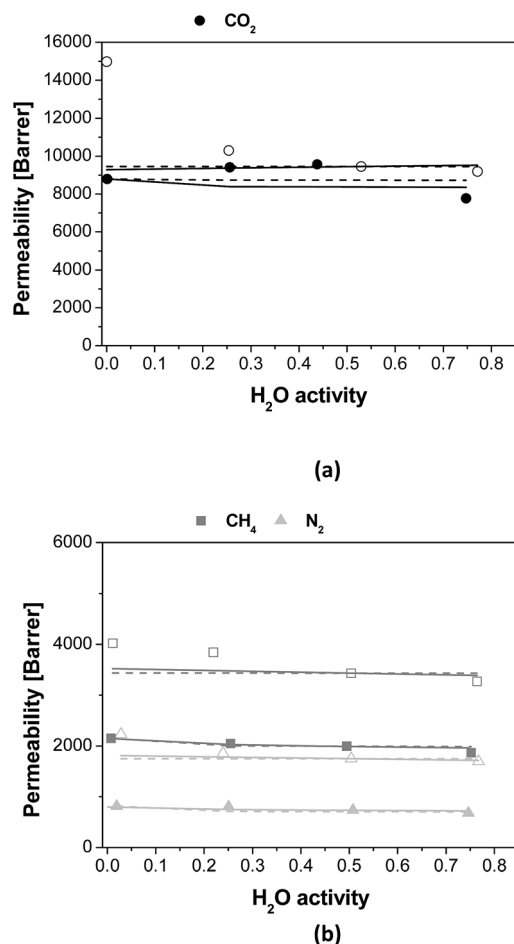


Fig. 7 Permeability of (a) CO₂ (black circles) and (b) N₂ (light grey triangles) and CH₄ (grey squares) as function of water activity for the PTMSP membrane (void symbols) and the zeolite A/PTMSP MMM (full symbols). Dashed lines correspond to the diffusivity-based model and continuous lines to the (diffusivity + solubility)-based model.

considering only diffusivity (eqn (7)) is plotted as the dashed lines also in Fig. 7, to estimate the contribution of diffusivity and solubility in the prediction of gas permeation through MMM and PTMSP membranes in the presence of relative

humidity. There is a good agreement between the experimental results and the predictions of both modelling approaches, and the consideration of water effect on both gas solubility and diffusivity increased the accuracy on the prediction of humid gas permeability. The deviations observed for the pure PTMSP membrane at low water activity were observed by Olivieri *et al.*³⁰ in the whole range of water activity. We attribute this to the combining effects of competitive sorption and plasticization between gas molecules and the membrane matrix, which may be intensified at increasing relative humidity values.

The adjustable parameters *A* and *B* obtained from both approaches are given in Table 5, as a function of membrane material and gas penetrant. The deviations from the experimental data for both model approaches are also included in Table 5. The parameter *A* calculated considering only the effect on humid gas diffusivity on humid gas permeability, by eqn (7), is higher for the PTMSP membrane than the zeolite A/PTMSP MMM, being the highest that of CO₂ and the lowest that of N₂. This observation is consistent with the order or magnitude of permeability reported by other authors for other polyimide membranes, like Matrimid,²⁹ PSf⁶² or 6FDA-6FpDA.³⁸ When the model equation takes both solubility and diffusivity on the description of humid gas permeability, as in eqn (6), the *A* parameter of CH₄ is lower for the PTMSP membrane than the MMM, while that of N₂ is higher for PTMSP than MMM and that of CO₂ does not vary. This is also consistent with the experimental behaviour of the humid permeability in the MMM observed in this work. The parameter *B* predicted by the complete solubility and diffusivity based model is the same in the pristine PTMSP membrane and MMM, for all gases, in agreement with reported data for co-polyetherimides.³⁰

It is important to remark that both model approaches employed in this work are able to predict the experimental performance of the PTMSP membrane under humid conditions in a very accurate manner, using only two adjustable parameters depending on the permeating gas and membrane composition. However, the model accounting for solubility and diffusivity estimates better the experimental performance of the MMM. This is attributed to the reduction of free volume by the space occupied by the zeolite particles and the rigidity imparted to the

Table 5 *A* and *B* adjustable parameters, considering the effects of solubility and diffusivity, eqn (6), and diffusivity only, eqn (7), in the calculation of humid gas permeability

Modelling approach	Parameter	N ₂	CH ₄	CO ₂
Diffusivity model	<i>A</i> (10 ⁵ cm ² s ⁻¹)	2.70 (PTMSP) 2.10 (MMM)	3.35 (PTMSP) 3.21 (MMM)	9.05 (PTMSP) 7.70 (MMM)
	<i>B</i> (-)	0.180 (PTMSP) 0.319 (MMM)	0.047 (PTMSP) 0.165 (MMM)	0.042 (PTMSP) 0.015 (MMM)
	Error (%)	7.58 (PTMSP) 4.68 (MMM)	7.54 (PTMSP) 2.14 (MMM)	12.70 (PTMSP) 7.38 (MMM)
	Diffusivity + solubility model	<i>A</i> (10 ⁵ cm ² s ⁻¹)	2.24 (PTMSP) 1.79 (MMM)	1.19 (PTMSP) 3.05 (MMM)
<i>B</i> (-)		0.040 (PTMSP) 0.049 (MMM)	0.046 (PTMSP) 0.043 (MMM)	0.040 (PTMSP) 0.047 (MMM)
Error (%)		6.06 (PTMSP) 4.03 (MMM)	6.45 (PTMSP) 1.49 (MMM)	11.96 (PTMSP) 7.69 (MMM)

polymer matrix thereby,¹⁹ which has a larger effect than plasticization or competitive sorption,⁴⁰ which is accentuated by the presence of the water molecules. As hinted above, this issue requires some research effort in the materials knowledge regarding water sorption and diffusivity, however, it should be remarked that the CO₂ solubility of the hydrated zeolite is almost the same as the dried zeolite, in opposition to the solubility of N₂ or CH₄ (Fig. S2 in the ESI†).

3. Experimental

3.1. Materials

Membranes were prepared by the solution casting method as reported elsewhere.¹⁹ Pure PTMSP membranes were prepared from a 1.5 wt% toluene solution of PTMSP (ABCR GmbH, Karlsruhe, Germany) and cast on a glass Petri dish. The membranes were then covered by a Petri dish at ambient conditions, to ensure the slow evaporation of the solvent. Before the permeation tests, membranes were immersed in liquid methanol for 5 min, because this was the method that ensured that all the PTMSP-based membranes were in similar initial conditions and presented reproducible permeation performance,¹⁹ since this is a common procedure for high fractional free volume polymers.^{63,64} The MMM were prepared in a similar way, except that the zeolite particles were previously dispersed in the solvent for 2 h and added to the polymer solution and stirred for other 24 h prior to the casting on the glass plate. The nominal zeolite loading in the PTMSP matrix for the MMM studied in this work was 20 wt%, which revealed the highest permselectivity performance in CO₂/N₂ separation from a group of PTMSP-based MMM prepared with small-pore zeolites of different Si/Al and topology, due to the dual-layer morphology of the zeolite 4A/PTMSP MMM, due to the different densities between zeolite particles and PTMSP and the slow evaporation procedure, which has already been discussed in our previous publications.^{19,65} This MMM consists of a top layer of almost pure PTMSP and a bottom layer containing the zeolite A particles, where the PTMSP acts as a binder, and thanks to the good compatibility between the zeolite 4 A and the PTMSP, this layer provides thermal and mechanical resistance as well as selectivity to the membrane.

The thickness of the membranes was measured using a digital micrometre (Mitutoyo, precision of ± 1 μm). The average thickness of the membranes tested in this work was 60 ± 6 μm .

The membrane density was obtained by the buoyancy method (Sartorius Density Kit YDK01), weighing the samples in air and water.

3.2. Humid gas permeation experiments

The effect of the water vapour content on the transport performance of zeolite A/PTMSP MMM and pristine PTMSP membranes has been studied at 35 °C in the relative humidity (R.H.) range from 0 to 75%. Humid gas permeability tests were carried out in a modified constant volume variable pressure permeometer. The system is equipped with a manometric

apparatus that determines the amount of gas diffusing across the membrane by the variation of the gas pressure in a calibrated downstream volume, described in previous works^{66,67} and schematized in Fig. S4 in the ESI.† There is a humidifying section on the upstream side of the membrane, a water vapour reservoir and a purge flow. After placing the membrane into the sample holder, a vacuum test was performed to ensure the absence of leakage. At the beginning of the experiment, the membrane was equilibrated to the same level of water activity (*i.e.* the ratio between partial pressure and vapour pressure of water²⁹) on both sides. When equilibrium was reached, the downstream volume of the apparatus was closed, and the upstream side of the membrane was fed by a gas stream at the same R. H. of the equilibrated membrane. As a consequence, the water activity at both sides of the membrane remained constant along the measurement, so that only the gas species was diffusing across the membrane²³ at each level of R. H.

3.3. Sorption experiments

The sorption of N₂, CH₄ and CO₂ pure gases in the membranes and zeolite powders were measured using a pressure decay equipment reported elsewhere⁴⁰ (drawn in Fig. S5 in the ESI†) with an average precision of the data higher than 93%. Before every pure gas sorption experiment, the whole equipment was kept under vacuum overnight. The membrane sample chamber D2 was then isolated from the rest of the equipment by closing valve V1. The volume separated from the surroundings with closed valves V1, V2 and V3 was then pressurized with the penetrant gas. Once the pressure was stable, the experiment was started by opening V1 and waiting several minutes to reach the equilibrium. Then, V1 was closed to set the post-equilibrium pressure. Sequential filling stages were carried out by increasing the pressure stepwise in order to obtain a complete sorption isotherm. The volumes of the membrane sample and pre-chambers, were calibrated by helium expansion experiments using a metal cylinder of known volume as a volume standard. The sorption isotherms were obtained in the order: N₂, CH₄ and CO₂ at 35 °C. The sorption isotherms for CH₄ and CO₂ were taken up to 30 bar, while those of N₂ only to 10–12 bar, because of the pressure of the N₂ bottle. The zeolite samples were measured both as received and dried at 105 °C for 24 h in a vacuum oven.

4. Conclusions

In this work, the effect of humidity on the gas permeability of N₂, CH₄ and CO₂ has been studied in the range of relative humidity from 0% to 75% at 35 °C in the new zeolite A/PTMSP MMM whose performance in dry conditions improves that of the pure PTMSP membranes. At a 50% R. H., while the gas permeability of all the studied gases decreases for pristine PTMSP membranes, the CO₂ permeability through the zeolite A/PTMSP MMM increases up to 10% from the dry value, and N₂ and CH₄ permeabilities decrease with water activity.

This behaviour can be related with the reduction of free volume and increased rigidity in the MMM compared to PTMSP

membranes. Furthermore, it has been proven that the adsorption of CO₂ in pure zeolite A is not impaired by the presence of water, while that of CH₄ and of N₂ is. Therefore, the presence of zeolite A in PTMSP, under humid conditions, may be generally favourable to the permeation of CO₂, while not helping that of N₂ or CH₄. Thus, the selectivity of zeolite A/PTMSP MMM is enhanced with increasing relative humidity in the feed in all the water activity range studied.

The sorption of gases in PTMSP and MMM has been measured experimentally and adjusted accurately by the NELF model, for all gases considered, using an approach for composite structures.

The permeability of gases in humid conditions in both pure PTMSP membranes and MMM is also modelled with a tool based on the free volume theory for diffusion, and NELF for sorption, with only two adjustable parameters. While the diffusivity only –based model equation predicts accurately the humid gas permeability through pristine PTMSP glassy polyimide membranes, the consideration of both solubility and diffusivity is necessary to approach the experimental results obtained in the laboratory for the novel zeolite A/PTMSP MMM under humid conditions in a very accurate way. This gives scope to the relevance of considering the multicomponent competitive sorption and the free volume reduction by occupation of the hydrophobic polymer matrix by water molecules and the hydrophilic character of zeolite fillers in the model prediction of new membranes with potential application in the treatment of humid gas streams.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

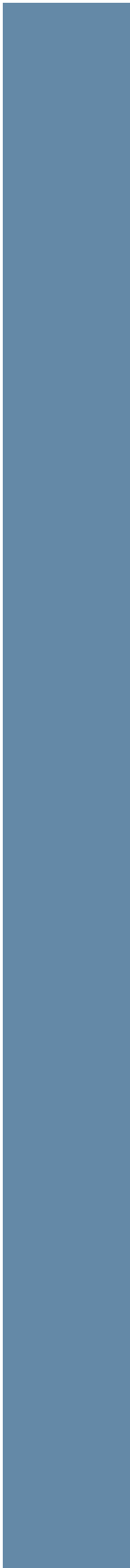
Financial support is gratefully acknowledged to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under projects CTQ2016-76231-C2-1-R and CTQ2012-31229 at the University of Cantabria. A. F. B. also thanks the MINECO for the Early Stage Researcher (BES2013-064266) contract and the short stay grant to work at the University of Bologna for 3 months (EEBB-I-17-12097).

References

- 1 R. S. Haszeldine, *Science*, 2009, **325**, 1647–1652.
- 2 J. C. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D. E. Wiley, H. Li, M. T. Ho, E. Mangano and S. Brandani, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2015, **40**, 126–166.
- 3 E. S. Rubin, H. Mantripragada, A. Marks, P. Versteeg and J. Kitchin, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, **38**, 630–671.
- 4 P. Luis, T. Van Gerven and B. Van der Bruggen, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, **38**, 419–448.
- 5 R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens and E. S. Rubin, *J. Cleaner Prod.*, 2015, **103**, 286–300.
- 6 L. Giordano, D. Roizard, R. Bounaceur and E. Favre, *Energy*, 2016, **116**, 517–525.
- 7 K. Ramasubramanian, Y. Zhao and W. S. Winston Ho, *AIChE J.*, 2013, **59**, 1033–1045.
- 8 S. Wang, X. Li, H. Wu, Z. Tian, Q. Xin, G. He, D. Peng, S. Chen, Y. Yin, Z. Jiang, M. D. Guiver, S. Wang, X. Li, H. Wu, Z. Tian, Q. Xin, G. He, D. Peng, S. Chen, Y. Yin, Z. Jiang and M. D. Guiver, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 1863–1890.
- 9 L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, 2008, **320**, 390–400.
- 10 S. Roussanaly, R. Anantharaman, K. Lindqvist, H. Zhai and E. Rubin, *J. Membr. Sci.*, 2016, **511**, 250–264.
- 11 M. Rezakazemi, A. Ebadi Amooghini, M. M. Montazer-Rahmati, A. F. Ismail and T. Matsuura, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 817–861.
- 12 D. Bastani, N. Esmaeili and M. Asadollahi, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, **19**, 375–393.
- 13 N. Jusoh, Y. Fong Yeong, T. Leng Chew, K. Keong Lau and A. Mohd Shariff, *Sep. Purif. Technol.*, 2016, **454**, 321–344.
- 14 A. Morisato, H. C. Shen, S. S. Sankar, B. D. Freeman, I. Pinnau and C. G. Casillas, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1996, **34**, 2209–2222.
- 15 K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman and I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, 721–798.
- 16 T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk and B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.*, 2001, **191**, 85–94.
- 17 X. Y. Wang, A. J. Hill, B. D. Freeman and I. C. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, 2008, **314**, 15–23.
- 18 S. D. Kelman, B. W. Rowe, C. W. Bielawski, S. J. Pas, A. J. Hill, D. R. Paul and B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.*, 2008, **320**, 123–134.
- 19 A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia and A. Irabien, *Chem. Eng. Technol.*, 2015, **38**, 658–666.
- 20 L. Ansaloni, J. R. Nykaza, Y. Ye, Y. A. Elabd and M. Giacinti Baschetti, *J. Membr. Sci.*, 2015, **487**, 199–208.
- 21 C. A. Scholes, J. Jin, G. W. Stevens and S. E. Kentish, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2015, **53**, 719–728.
- 22 G. Q. Chen, S. Kanehashi, C. M. Doherty, A. J. Hill and S. E. Kentish, *J. Membr. Sci.*, 2015, **487**, 249–255.
- 23 M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, J. Catalano and G. C. Sarti, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 11973–11982.
- 24 T. Mizumoto, T. Masuda and T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, **31**, 255–2561.
- 25 W. Yave, K.-V. Peinemann, S. Shishatskiy, V. Khotimskiy, M. Chirkova, S. Matson, E. Litvinova and N. Lecerf, *Macromolecules*, 2007, **40**, 8991–8998.
- 26 C. A. Scholes, B. D. Freeman and S. E. Kentish, *J. Membr. Sci.*, 2014, **470**, 132–137.
- 27 J. H. Lee, J. Lee, H. J. Jo, J. G. Seong, J. S. Kim, W. H. Lee, J. Moon, D. Lee, W. J. Oh, J. Gu Yeo and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 2017, **539**, 412–420.
- 28 K. Nakamura, T. Kitagawa, S. Nara, T. Wakamatsu, Y. Ishiba, S. Kanehashi, S. Sato and K. Nagai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 1133–1140.
- 29 L. Ansaloni, M. Minelli, M. Giacinti Baschetti and G. C. Sarti, *J. Membr. Sci.*, 2014, **471**, 392–401.

- 30 L. Olivieri, A. Tena, M. G. De Angelis, A. Hernández Giménez, A. E. Lozano and G. C. Sarti, *Green Energy Environment*, 2016, **1**, 201–210.
- 31 S. J. D. Smith, H. Lau, J. I. Mardel, M. Kitchin, K. Konstas, P. Ladewig and M. R. Hill, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 10627–10634.
- 32 E. Lasseguette, M. Carta, S. Brandani and M. C. Ferrari, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2016, **50**, 93–99.
- 33 T. T. Moore and W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **104**, 4053–4059.
- 34 R. Y. Yanagida, A. A. Amaro and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 805–809.
- 35 X. Ren, K. Nishimoto, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka and T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 6113–6120.
- 36 M. Palomino, A. Corma, F. Rey and S. Valencia, *Langmuir*, 2010, **26**, 1910–1917.
- 37 B. Ozturk and F. Demirciyeva, *Chem. Eng. J.*, 2013, **222**, 209–217.
- 38 C. Tsvigu, E. Pavesi, M. G. G. De Angelis and M. Giacinti Baschetti, *J. Membr. Sci.*, 2015, **485**, 60–68.
- 39 H. Azher, C. Scholes, S. Kanehashi, G. Stevens and S. Kentish, *J. Membr. Sci.*, 2016, **519**, 55–63.
- 40 O. Vopička, M. G. De Angelis and G. C. Sarti, *J. Membr. Sci.*, 2014, **449**, 97–108.
- 41 M. Minelli and G. C. Sarti, *J. Membr. Sci.*, 2013, **435**, 176–185.
- 42 M. Minelli and G. C. Sarti, *Fluid Phase Equilib.*, 2016, **424**, 44–51.
- 43 M. Minelli and G. C. Sarti, *J. Membr. Sci.*, 2017, **521**, 73–83.
- 44 M. G. De Angelis and G. C. Sarti, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2011, **2**, 97–120.
- 45 K. Nagai, S. Kanehashi, S. Tabei and T. Nakagawa, *J. Membr. Sci.*, 2005, **251**, 101–110.
- 46 M. G. De Angelis and G. C. Sarti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 5214–5226.
- 47 M. Minelli, G. Coochi, L. Ansaloni, M. Giacinti Baschetti, M. G. De Angelis and F. Doghieri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 8936–8945.
- 48 M. Galizia, K. A. Stevens, Z. P. Smith, D. R. Paul and B. D. Freeman, *Macromolecules*, 2016, **49**, 8768–8779.
- 49 M. C. Ferrari, M. Galizia, M. G. De Angelis and G. C. Sarti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 11920–11935.
- 50 A. J. Hill, B. D. Freeman, M. Jaffe, T. C. Merkel and I. Pinnau, *J. Mol. Struct.*, 2005, **739**, 173–178.
- 51 M. Galizia, M. G. De Angelis, M. Messori and G. C. Sarti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 9243–9255.
- 52 M. C. Ferrari, M. Galizia, M. G. De Angelis and G. C. Sarti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 11920–11935.
- 53 M. Woo, J. Choi and M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **110**, 330–338.
- 54 A. L. Ahmad, J. K. Adewole, C. P. Leo, S. Ismail, A. S. Sultan and S. O. Olatunji, *J. Membr. Sci.*, 2015, **480**, 39–46.
- 55 J. Park and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 1997, **125**, 23–39.
- 56 J. S. S. Vrentas, J. L. L. Duda and H. C. C. Ling, *J. Membr. Sci.*, 1989, **40**, 101–107.
- 57 Y. Huang, X. Wang and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 2006, **277**, 219–229.
- 58 G. Consolati, I. Genco, M. Pegoraro and L. Zanderighi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1996, **34**, 357–367.
- 59 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441–451.
- 60 K. Okamoto, H. Kita and K. Horii, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 163–175.
- 61 R. H. Perry, D. W. Green and J. O. Maloney, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill Professional, 8th edn, 2007, vol. 27.
- 62 B. W. Rowe, B. D. Freeman and D. R. Paul, *Polymer (Guildf)*, 2009, **50**, 5565–5575.
- 63 S. D. Kelman, S. Matteucci, C. W. Bielawski and B. D. Freeman, *Polymer (Guildf)*, 2007, **48**, 6881–6892.
- 64 A. J. Hill, S. J. Pas, T. J. Bastow, M. I. Burgar, K. Nagai, L. G. Toy and B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.*, 2004, **243**, 37–44.
- 65 A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia and A. Irabien, *Sep. Purif. Technol.*, 2016, **157**, 102–111.
- 66 M. Minelli, M. G. Baschetti, F. Doghieri, M. Ankerfors, T. Lindström, I. Siró and D. Plackett, *J. Membr. Sci.*, 2010, **358**, 67–75.
- 67 J. Catalano, T. Myezwa, M. G. De Angelis, M. G. Baschetti and G. C. Sarti, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 6308–6316.

Anexo



Anexo**A.1. Comunicaciones a congresos relativas a la presente tesis doctoral**

1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Mathematical modelling and mass transfer coefficient prediction of the of the CO₂/CH₄ separation using dense polymer and mixed matrix composite hollow fibre membranes. 10th World Congress of Chemical Engineering. 1 – 5 octubre 2017. Barcelona (España). Comunicación oral corta.
2. Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Casado-Coterillo, C., Giacinti-Baschetti, M., De Angelis, M.G., Irabien, Á. Effect of relative humidity on the gas transport properties of PTMSP-based membranes. 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2017). 29 julio – 4 agosto 2017, San Francisco (EEUU). Comunicación póster.
3. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Effect of water vapour in the performance of commercial PDMS hollow fibre membranes for CO₂ separation. 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2017). 29 julio – 4 agosto 2017, San Francisco (EEUU). Comunicación póster.
4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. Development of membranes for CO₂/N₂ separation: Comparison of homogeneous flat, asymmetric disk-type and composite hollow fiber morphologies. 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2016). 27 – 31 agosto 2016, Praga (República Checa). Comunicación póster.
5. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Separation of CO₂/N₂ with two different membranes in series. 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10). 27 septiembre – 1 octubre 2015, Niza (Francia). ISBN: 978-2-910239-82-4. Comunicación póster.
6. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberría-Benavides, M., Zúñiga, J., Irabien, Á. Development of highly thermal and CO₂ selective membrane materials: Comparison of flat and hollow fibre geometry. Euromembrane 2015. 6 – 10 septiembre 2015, Aquisgrán (Alemania). Comunicación póster.
7. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., Irabien, Á. Estudio de la separación CO₂/N₂ mediante membranas de matriz mixta permselectivas. XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). 19 – 23 julio 2015, La Coruña (España). ISBN: 978-84-606-9786-2. Comunicación flash.
8. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Effect of the Si/Al ratio of LTA zeolites fillers on the CO₂-N₂ separation using mixed matrix membranes. 2th International New Indigo workshop on Hybrid Membrane based Separation Processes for

Treatment of Industrial Wastewater. 24 – 27 noviembre 2014, Zaragoza (España).
Comunicación ponencia invitada.

9. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Effect of the Si/Al ratio of LTA zeolites fillers on the CO₂-N₂ separation using mixed matrix membranes. XI Simposio de Jóvenes Investigadores RSEQ-Sigma Aldrich. 4 – 11 noviembre 2014, Bilbao (España). ISBN: 978-84-697-1492-8. Comunicación oral.
10. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Pure silica zeolite ITQ-29 / Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (13MCCE). 30 septiembre – 3 octubre 2014, Barcelona (España). Comunicación póster.
11. Rodríguez-Fernández, E., Fernández-Barquín, A., Santos, E., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Study of a two stage membrane system for CO₂ capture. 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (13MCCE). 30 septiembre – 3 octubre 2014, Barcelona (España). Comunicación póster.
12. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Development of highly permeable, selective, robust membrane materials for CO₂ separation. 21st International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2014). 23 – 27 agosto 2014, Praga (República Checa). ISBN: 978-80-02-02555-9. Comunicación oral.
13. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Irabien, Á. Study of the effect of morphology of highly permeable polymers and acetate-based ionic liquid hybrid membranes on CO₂/N₂ separation. 10th International Congress on Membrane and Membrane Processes (ICOM 2014). 20 – 25 julio 2014, Suzhou (China). Comunicación oral.

Igualmente, se ha participado en el curso de verano, "Valorización química sostenible de dióxido de carbono". 27 – 30 junio 2016, Santander (España). Comunicación poster.

A.2. Otra producción científica

A.2.1. Artículos científicos

1. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Mixed Matrix Membranes for O₂/N₂ Separation: The Influence of Temperature. *Membranes*. 2016, 6, 28, 12 pp.

A.2.2. Comunicaciones a congresos

1. Marcos-Madrado, A., Díaz-Sainz, G., Yáñez, M., Fernández-Barquín, A. Some important things chemical engineering students never asked about research. IV Congress of Teaching Innovation in Chemical Engineering. 21 – 23 enero 2018. Santander (España). Comunicación póster.

2. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Influence of temperature in highly permeable membranes for the CO₂/N₂ separation. The ANQUE•ICCE•BIOTEC 2014 Congresses on Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology. 1 – 4 julio 2014, Madrid (España). ISBN: 978-84-697-0726-5. Comunicación keynote.
3. Rodríguez-Fernández, E., Cobo-Gutiérrez, S., Fuentes-Aparicio, E., Barbadillo-Villanueva, R., López-Hernández, C., Álvarez-Ruiz, C., Sánchez-Fuentes, J.M., López-Muñiz, A., Fernández-Barquín, A., del Castillo, A., Álvarez-Guerra, E., Domínguez-Ramos, A., Ibáñez, R. The experience of the Chem-E-Car project at the Universidad de Cantabria: Pressure based reactions group. The ANQUE•ICCE•BIOTEC 2014 Congresses on Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology. 1 – 4 julio 2014, Madrid (España). ISBN: 978-84-697-0726-5. Comunicación oral.
4. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, Á. Zeolite A / Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology (CITEM 2014). 25 – 28 mayo 2014, Santander (España). ISBN: 978-84-697-0397-7. Comunicación poster y flash.
5. Pérez-González, A., Fernández, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A., Ortiz, I. Evaluation of pretreatment options for product recovery from brackish water desalination brines through BMED. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). 15 – 18 septiembre 2013, Santander (España). ISBN: 978-84-695-8511-5. Comunicación oral.

A.3. Modelo matemático

Modelo de la etapa 1:

Model membrana1

//Definición de variables

Area1 as area; P1 as notype;//mol/(s·bar·m2) P11 as notype; membrane1 as material; mixture as mezcla; alfa1 as notype;//adim a1 as notype; b1 as notype; Ff1 as notype(3.4684E-5);//mol/s
 xf as notype;//adim pf1 as notype;//bar phi1 as notype;//adim fd as notype;//mol/s T as notype;//K
 PN2 as notype;//mol/(s·bar·m2) PCH4 as notype;//mol/(s·bar·m2) x1 as fraccion;
 rend1 as notype; RH as humedad; pm as notype; pmn2 as notype; Pn21 as notype;

//Definición de puertos

corr_out as output corriente;

//Balances de materia

```

xf=(1-corr_out.tita)*x1+corr_out.y*corr_out.tita;
corr_out.tita=corr_out.Fp/Ff1;

```

```
//Propiedades intrínsecas de la membrana y tipo de membrana y geometría
```

```
if membrane1=="za-ptmsp flat" then
```

```
  if mixture=="CO2-N2" then
```

```
    P1=(7.056e7*exp(-21905.7272/(8.314*T)))*3.2938e-7;
```

```
    PN2=(3.326e3*exp(-5191.2616/(8.314*T)))*3.2938e-7;
```

```
    alfa1=P1/PN2;
```

```
  endif
```

```
else if membrane1=="pdms flat" then
```

```
  if mixture=="CO2-N2" then
```

```
    P1=(1.616e5*exp(-3041.42/(8.314*T)))*1.85916e-7;
```

```
    PN2=(9.50e6*exp(-18850.3/(8.314*T)))*1.85916e-7;
```

```
    alfa1=P1/PN2;
```

```
  endif
```

```
else if membrane1=="il-cs flat" then
```

```
  if mixture=="CO2-N2" then
```

```
    P1=(1.4e4*exp(-6200/(8.314*T)))*2.6144e-7;
```

```
    PN2=(9.15e2*exp(-2000/(8.314*T)))*2.6144e-7;
```

```
    alfa1=P1/PN2;
```

```
  endif
```

```
else if membrane1=="il-cs hollow fiber" then
```

```
  if mixture=="CO2-N2" then
```

```
    if RH=="RH=0%" then
```

```
      106.38/P11=105.38/1886+1/Pm;
```

```
      106.38/PN21=105.38/1632+1/PmN2;
```

```
      Pm=(3.538e4*exp(-6.87e3/(8.314*T)));
```

```
      PmN2=(2.666E4*exp(-8.44e3/(8.314*T)));
```

```
      P1=P11*3.15e-7;
```

```
      PN2=PN21*3.15e-7;
```

```
      alfa1=P1/PN2;
```

```
    //influencia de la humedad
```

```
    else if RH=="RH=50%" then
```

```
      106.38/P11=105.38/1886+1/Pm;
```

```
      106.38/PN21=105.38/1632+1/PmN2;
```

```
      P1=P11*3.15e-7;
```

```
      PN2=PN21*3.15e-7;
```

```
      Pm=2772;
```

```

        PmN2=1159;
        alfa1=P1/PN2;
    endif
endif
endif
else if membrane1=="pdmsx-10 hollow fiber" then
    if mixture=="CO2-N2" then
        if RH=="RH=0%" then
            P1=2465.65*6.08e-7;
            PN2=405.9*6.08e-7;
            alfa1=P1/PN2;
        //influencia de la humedad
        else if RH=="RH=50%" then
            P1=1441*6.08e-7;
            PN2=385*6.08e-7;
            alfa1=P1/PN2;
        endif
    endif
endif
else if membrane1=="hkust-il-cs hollow fiber" then
    if mixture=="CO2-N2" then
        if RH=="RH=0%" then
            158.68/P11=156.79/1886+1.89/Pm;
            158.68/PN21=156.79/1632+1.89/PmN2;
            Pm=(6.332e4*exp(-8.28e3/(8.314*T)));
            PmN2=(1.815E5*exp(-13.66e3/(8.314*T)));
            P1=P11*6.08e-7;
            PN2=PN21*6.08e-7;
            alfa1=P1/PN2;
        endif
    endif
else if membrane1=="za-ptmsp hollow fiber" then
    if mixture=="CO2-N2" then
        if RH=="RH=0%" then
            184.45/P11=177.51/3814+6.9/Pm;
            184.45/PN21=177.51/2638+6.9/pmn2;
            Pm=((1.18e-5*exp(-0.047/0.1986)*0.0943))/1e-10;
            Pmn2=((1.79e-5*exp(-0.049/0.1986)*0.0057))/1e-10;
            P1=P11*1.82e-7;

```

```
        PN2=PN21*1.82e-7;
        alfa1=P1/PN2
//influencia de la humedad
else if RH=="RH=50%" then
    184.45/P11=177.51/3814+6.9/Pm;
    Pm=((1.18e-5*exp(-0.047/0.1639)*0.0944))/1e-10;
    PN21=((1.79e-5*exp(-0.049/0.1639)*0.0055))/1e-10;
    P1=P11*1.82e-7;
    PN2=PN21*1.82e-7;
    alfa1=P1/PN2;
endif
endif
endif
else if membrane1=="ptmsp hollow fiber" then
    if mixture=="CO2-N2" then
        if RH=="RH=0%" then
            158.68/P11=151.48/3814+7.20/Pm;
            158.68/PN21=151.48/2638+7.20/pmn2;
            Pm=((1.35e-5*exp(-0.040/0.2899)*0.0787))/1e-10;
            Pmn2=((2.29e-5*exp(-0.040/0.2899)*0.0089))/1e-10;
            P1=P11*2.11e-7;
            PN2=PN21*2.11e-7;
            alfa1=P1/PN2;
//influencia de la humedad
else if RH=="RH=50%" then
    158.68/P11=151.48/3814+7.20/Pm;
    Pm=((1.35e-5*exp(-0.040/0.2891)*0.0802))/1e-10;
    PN21=((2.29e-5*exp(-0.040/0.2891)*0.0087))/1e-10;
    P1=P11*2.11e-7;
    PN2=PN21*2.11e-7;
    alfa1=P1/PN2;
endif
endif
endif
endif
endif
endif
endif
endif
endif
endif
```



```

endif
endif
endif

//relación de fracciones molares
if alfa1>3*phi1 and phi1*xf<1 then
    corr_out.y=xf*phi1;
else if 3*alfa1<phi1 then
    corr_out.y=alfa1*xf/(1-xf*(1-alfa1));
else
    corr_out.y=phi1/2*(xf+1/phi1+1/(alfa1-1)-sqrt((xf+1/phi1+1/(alfa1-1))^2-
    4*alfa1*xf/(alfa1-1)/phi1));
endif
endif

//Transporte del CO2 en función del área de la membrana
    corr_out.tita*corr_out.y=P1*(Area1/Ff1)*pf1*(xf-corr_out.y/phi1);
    corr_out.Fpco2=corr_out.Fp*corr_out.y;
    rend1=corr_out.tita*corr_out.y/xf;
End

```

Modelo de la etapa 2:

Model membrana2

```

//Definición de variables
Area2 as area(0.001555);//m2 P2 as notype;//mol/(s·bar·m2) alfa2 as notype;//adim Ff1 as
notype;//mol/s a2 as notype; b2 as notype; xf as notype;//adim pf2 as notype;//bar phi2 as
notype;//adim rend as notype;//adim rend2 as notype;//adim fp2 as notype;//mol/s Fd as
notype;//mol/s x2, y2 as fraccion; tita2 as notype; Fp2co2 as notype; PN2 as notype; T as notype;

//Definición de puertos
corr_in as input corriente;

//Balances de materia
    corr_in.y=(1-tita2)*x2+y2*tita2;
    tita2=Fp2/corr_in.Fp;

```

```
//Propiedades intrínsecas de la membrana
P2=(7.056e7*exp(-21905.7272/(8.314*T)))*3.2938e-7;
PN2=(3.326e3*exp(-5191.2616/(8.314*T)))*3.2938e-7;
alfa2=P2/PN2;

//Relación de fracciones molares
if alfa2>3*phi2 and phi2*corr_in.y<1 then
    y2=phi2*corr_in.y;
else if alfa2*3<phi2 then
    y2=alfa2*corr_in.y/(1-corr_in.y*(1-alfa2));
else
    y2=phi2/2*(corr_in.y+1/phi2+1/(alfa2-1)-sqrt((corr_in.y+1/phi2+1/(alfa2-1))^2-
    4*alfa2*corr_in.y/(alfa2-1)/phi2));
endif
endif

// Transporte del CO2 en función del área de la membrana
tita2*y2=P2*(Area2/corr_in.Fp)*pf2*(x2-((y2/phi2)*(Fp2/(Fp2+Fd))));
Fp2co2=fp2*y2;
rend2=tita2*y2/corr_in.y;
rend=corr_in.tita*tita2*y2/xf;

End
```