



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**"DESARROLLO DE MEMBRANAS INORGÁNICAS
POROSAS PARA SEPARACIÓN SELECTIVA DE
GASES"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO
DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 965032**

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	i
OBJETIVOS	iv
1. GENERALIDADES	1
1.1. Antecedentes	1
1.2 Desarrollo Histórico	2
1.3 Periodo Nuclear	3
1.4 Procesos de Separación con membranas	3
1.4.1 Separación de gases	5
1.5 Mecanismos de Transporte a través de membranas inorgánicas porosas	6
1.5.1 Flujo Viscoso	7
1.5.2 Difusión Knudsen	7
1.5.3 Difusión Superficial	9
1.5.4 Condensación Capilar	9
1.5.5 Tamizado Molecular	10
1.6 Reactores de Membrana	12
1.7 Membranas Inorgánicas	14
1.7.1 Características de las Membranas Inorgánicas	16
1.7.2 Parámetros relacionados con la morfología	17
1.7.3 Tamaño de poro	17
1.7.4 Porosidad Superficial	17
1.7.5 Membranas Inorgánicas comerciales	18
1.8 Membranas de Sílice	20
1.9 Zeolitas	22
1.9 Membranas Zeolíticas	25
1.9.1 Modelo de permeación de gases a través de membranas zeolíticas	27

1.10 Geometría de los soportes	28
2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Materiales y Equipos	31
2.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS	35
2.2.1 Preparación de membranas de sílice	35
2.2.2 Membranas en soportes de 25 cm de longitud	36
2.2.3 Preparación de membranas zeolíticas	37
2.2.4 Preparación del Gel	37
2.2.5 Preparación de la Membrana	38
2.3 Evaluación de la permeabilidad de membranas	39
2.4 separación de Gas Natural	42
2.5 Densidad y Porosidad Aparente	42
3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	
3.1 Preparación de Membranas de Sílice de 1 cm de longitud	44
3.2 Preparación de Membranas de Sílice de 25 cm de longitud	49
3.3 Preparación de Membranas Zeolíticas	53
3.4 Caracterización	54
3.4.1 Membranas de Sílice	54
3.4.1.1 Propiedades Estructurales	54
3.4.1.2 Propiedades Superficiales	56
3.4.1.3 Propiedades Texturales	57
3.5 Permeación de gases	62
3.6 Separación de Mezcla de gases (H ₂ -N ₂)	64
3.6.1 Permeación de gases en membranas de SiO ₂	65

3.6.1.2 Membrana tipo A	65
3.6.1.2.1 Efecto del número de depósitos	65
3.6.1.2.2 Efecto del flujo de gas	66
3.6.1.2.3 Efecto del del gradiente de presión	66
3.6.1.3 Membrana tipo B	69
3.6.1.3.1 Efecto del número de depósitos	69
3.6.1.3.2 Efecto del flujo de gas	70
3.6.1.3.3 Efecto del gradiente de presión	70
3.7 Efecto del tipo de soporte	72
3.8 Separación de gases en membrana tipo A	75
3.8.1 Efecto del flujo de gas de alimentación	75
3.8.2 Efecto de la diferencia de presión	76
3.9 Separación de H ₂ /N ₂ en membrana tipo B	78
3.10 Separación de H ₂ /N ₂ en función de la temperatura	82
3.11 Membranas Zeolíticas	88
3.11.1. Caracterización	88
3.11.1.1 Propiedades Texturales	88
3.11.1.2 Propiedades Morfológicas	90
3.11.1.3 Permeaciones individuales.	92
3.11.1.4 Separación de mezclas de butanos	95
3.12 Separación de gas natural	101
4. Conclusiones	105
5. Bibliografía	107
6. Glosario de términos	113

Unidades

mol = mol

g = gramo

ml = mililitro

m² = metro cuadrado

s = segundo

min = minuto

h = hora

μm = micra

Å = Anstrons

nm = nanometros

mm = milímetros

cm = centímetros

Pa = Pascal

kpa = Kilopascal

psi = libras por pulgada cuadrada

°C = grado centigrado

g/cm³ = gramo por centimetro cúbico

m²/g = metros cuadrados por gr

cm³/g = centímetros cúbicos por gramo

Conversión de Unidades

1 Å = 10⁻¹⁰ m

1 nm = 10⁻⁹ m

1 μm = 10⁻⁶ m

1 mm = 10⁻³ m

1 cm = 10⁻² m

1 mg = 10⁻³ g

$$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ Kg}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ l}$$

$$1 \text{ psi} = 6.89 \text{ KPa}$$

$$1 \text{ Kpa} = 1000 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ hr} = 60 \text{ min}$$

$$1 \text{ min} = 60 \text{ seg}$$

Letras Griegas

α = Alfa (fase cristalina de alúmina)

γ = Gamma (fase cristalina de alúmina)

λ = Lamda (longitud de onda)

ρ = Ro (densidad)

η = Eta (viscosidad)

ε = Epsilon (porosidad)

θ = Teta (ángulo de difracción)

μ = Mu (unidad de medida de longitud)

τ = Tau (tourtosidad)

INTRODUCCIÓN

Las membranas inorgánicas han llamado la atención debido a su aplicación potencial en procesos químicos de alta temperatura, tales como en separación y purificación de hidrógeno, separación de isómeros de hidrocarburos, separación y purificación de alcoholes, así como en procesos de reacción tanto homogénea como heterogénea. Los reactores de membrana, consisten de un solo sistema o módulo en donde se combinan las etapas de reacción y separación en una misma unidad, debido a la configuración del sistema de reactor de membrana se tienen diferentes alternativas en cuanto al uso y la aplicación del reactor de membrana. Por ejemplo mediante la remoción de uno de los productos de reacción se puede desplazar el equilibrio termodinámico, o bien también se evita que este siga reaccionando y se formen productos indeseables, otra ventaja de este tipo de reactores es que se puede controlar la adición de reactivos al sistema de reacción. En particular se han hecho estudios para fabricar membranas que sean permeo-selectivas a hidrógeno como una forma de aumentar la conversión en reacciones limitadas por el equilibrio termodinámico.

En términos de energía, la separación a través de membranas tiene la ventaja de que, a diferencia de los procesos de evaporación y destilación, las especies involucradas en los procesos no cambian de fase, por lo que se evita la adición de calor latente⁽³⁾. Las membranas inorgánicas pueden separar selectivamente a algunos componentes, aprovechando el tamaño de partícula, el peso molecular, la polaridad y algunas otras características fisicoquímicas de los compuestos a separar.

El interés por las membranas inorgánicas se ha incrementado porque hay procesos de separación y de reacción que se realizan bajo condiciones extremas de temperatura y corrosión por lo que no se pueden emplear membranas orgánicas⁽⁴⁾. Las membranas inorgánicas son materiales químicamente estables, soportan altas temperaturas y son poco compresibles, por lo que no hay una deformación apreciable en la estructura porosa del material.

En los últimos años ha habido mucho interés en membranas fabricadas con materiales inorgánicos para mejorar el funcionamiento, tanto en sistemas porosos como en sistemas no porosos. El objetivo es tener alta selectividad y alta permeabilidad, aún a temperaturas altas, especialmente con membranas microporosas⁽⁸⁾.

Para tener una membrana para separación de gases, se deben tener dos características importantes. Primero que tengan alta permeabilidad y segundo la membrana debe ser selectiva⁽⁸⁾. Por una parte las membranas porosas presentan alta permeabilidad, pero la selectividad es baja. Por el contrario las membranas no porosas (densas) presentan las características opuestas, es decir selectividad alta, pero baja permeabilidad.

Actualmente las membranas comerciales para la separación de gases son escasas, sin embargo se han utilizado membranas metálicas densas fabricadas de paladio y sus aleaciones para la purificación de hidrógeno.

Si uno observa la cantidad de reacciones que ocurren dentro de los procesos de refinería, se podrá observar que son procesos complejos. Muchas de estas reacciones, ya son controladas eficientemente, mediante balances de materia y energía con producciones óptimas. Sin embargo se observa una buena oportunidad para el utilizar membranas en estos procesos.

Hoy en día las refinерías son consumidores netos de H_2 , mientras que hace una década, estas eran productoras de H_2 ⁽¹²⁶⁾. En todo el mundo, están construyendo plantas de H_2 , adjuntas a las refinерías para satisfacer el consumo de H_2 en los procesos que se llevan en esta, debido a que la demanda de H_2 por parte de estos procesos cada día va aumentando.

La tecnología de membranas ha estado enfocada hacia la separación selectiva de H_2 , utilizando ya sea membranas metálicas o bien membranas cerámicas microporosas, donde el H_2 podría permear fácilmente a través de microporos. Una buena cantidad de reacciones químicas que involucran H_2 , son la deshidrogenación de alcanos y la oxihidrogenación.

Por otra parte hay un gran entusiasmo en la literatura científica, sobre las membranas zeolíticas, en el sentido de que se podría llevar a cabo la reacción y la separación en una sola

unidad de reacción, por ejemplo la isomerización de n-butano a isobutano, la recuperación de H₂ a partir de gases de desecho, destilaciones con membranas y la recuperación de monómeros de los gases de venteo⁽⁶⁸⁾.

En años recientes se han hecho esfuerzos para encontrar métodos de preparación de membranas zeolíticas que sean reproducibles en cuanto a calidad y funcionamiento. Con el método hidrotérmico que tradicionalmente es empleado para preparar zeolitas y membranas zeolíticas, se han obtenido buenos resultados. Sin embargo tiene desventajas que son: la nucleación y el crecimiento de los cristales en el seno del gel, formando cúmulos de cristales y la dificultad para incorporar estos cúmulos de cristales sobre el soporte. El hecho de no poder depositar los cristales sobre el soporte repercute en una mayor cantidad de reactivos químicos y agua, por lo que se convierte en un proceso caro hablando económicamente.

Debido a que las membranas que operan con baja selectividad no son atractivas para su aplicación en procesos de separación de productos que son valiosos comercialmente, se tienen que tomar en cuenta algunas características que son necesarias para la preparación de membranas, que posteriormente serán utilizadas en reactores de membrana^(69,70). Las características son las siguientes:

- Depositar capas selectivas uniformes y libres de grietas, con poros del orden de 8Å, que sean estables a temperatura mayores a 200°C, y que sean químicamente inertes a condiciones de operación.
- Fabricación de membranas con capas finas, depositadas sobre soportes de geometría compleja, como son los paneles de monolitos.
- Las membranas no deben ser susceptibles al envenenamiento y ensuciamiento.

Por lo anterior en este trabajo se presenta un estudio bibliográfico y experimental sobre la síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad de separación de gases, con membranas de sílice y silicalita, obteniéndose resultados que son comparables a los reportados en la literatura, con la novedad de que en los trabajos de la literatura se utilizan

soportes planos o bien tubos de 5 cm de longitud en la mayoría de los casos, debido a la dificultad de depositar capas uniformes sobre la superficie del soporte, o bien rellenos uniformes dentro de los poros, a lo largo del soporte. En este trabajo se utilizaron soportes de 20 cm de longitud permeable, para las membranas de sílice y de 5 cm para las membranas zeolíticas. En estas últimas la novedad radica en el método de preparación, el cual requiere de menor cantidad de materiales, y todo el material es aprovechado, resultando más económico que el método hidrotérmico, siendo comparables en cuanto a la capacidad de separación y purificación de gases.

OBJETIVO GENERAL

El interés por encontrar nuevas tecnologías que permitan ser aplicadas en procesos industriales, tales como en la industria alimenticia, farmacéutica, ambiental, hidrocarburos, etc. Así como tener ahorros económicos, mediante un menor consumo de energía y tiempo de proceso, permite estudiar e investigar la aplicación de membranas inorgánicas porosas en procesos de separación de gases. En este trabajo se pretende desarrollar membranas porosas mediante un novedoso método de síntesis, que sean capaces de separar mezclas de gases (H_2 , N_2), y purificar hidrocarburos (isómeros de butanos y gas natural), con igual o mayor selectividad que las membranas preparadas por los métodos convencionales.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Desarrollar tecnologías de preparación de membranas selectivas, utilizando diferentes materiales como son sílice y zeolita (silicalita), utilizando soportes cilíndricos de alúmina.
2. Caracterizar mediante diferentes técnicas experimentales las propiedades texturales y morfológicas de las membranas.
3. Evaluar el funcionamiento y la capacidad de separación y retención de las membranas en

1. Generalidades

1.1 Antecedentes

Una membrana es una barrera semi-impermeable entre fases líquido-gas, líquido-líquido, y gas-gas, que impide el contacto entre ellas. Esta barrera debe ser permeoselectiva, es decir que el movimiento de las moléculas se encuentra restringido de una forma específica⁽¹⁾. La barrera puede ser sólida, líquida o gaseosa y la permeoselectividad puede provenir del tamizado molecular, de la diferencia en los coeficientes de difusión, de la diferencia en la carga eléctrica, de la diferencia en la solubilidad, o bien de las diferencias en la adsorción y/o reacción sobre la superficie.

Una membrana puede definirse también como una barrera por la que permea un componente o una mezcla de ellos selectivamente, cambiando la composición del flujo. Este cambio se ve favorecido por la presencia de un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico⁽²⁾. Donde la separación de las especies de un fluido se realiza mediante la combinación de mecanismos de difusión, adsorción y tamizado de moléculas. El flujo de las sustancias que pasa por los poros de la membrana se llama permeado y el flujo de las sustancias que no pasan por los poros se llama retenido.

Los parámetros utilizados para describir el funcionamiento de una membrana son la permeación y la selectividad de separación. El concepto de permeación se refiere a la cantidad de flujo que pasa por los poros de la membrana, y la selectividad de separación es la capacidad de la membrana para separar los componentes de una mezcla, de acuerdo a la relación de permeado y retenido al término de un proceso de separación.

En términos de energía, la separación a través de membranas tiene la ventaja de que, a diferencia de la evaporación o destilación, las especies involucradas en los procesos no cambian de fase, por lo que se evita la adición de calor latente⁽³⁾. Las membranas inorgánicas pueden separar selectivamente a algunos componentes, aprovechando el tamaño de

partícula, el peso molecular y algunas otras características fisicoquímicas de los compuestos a separar.

El interés por las membranas inorgánicas se ha incrementado porque hay procesos de separación y de reacción que se realizan bajo condiciones extremas de temperatura y de corrosión severa, por lo que no se pueden emplear membranas orgánicas⁽⁴⁾. Las membranas inorgánicas son materiales químicamente estables, que soportan altas temperaturas y la compresibilidad es mínima, por lo que no hay deformación de la estructura porosa del material.

En general las membranas inorgánicas se utilizan en varios procesos tales como⁽¹⁾:

1. Separación de mezclas (líquidos, gases o líquidos-sólido, etc.)
2. Modificación de reacciones químicas: desplazamiento del equilibrio, modificación de la conversión o la selectividad en reacciones catalíticas.

1.2 Desarrollo Histórico

El desarrollo de membranas inorgánicas empezó en 1940 y el desarrollo y la aplicación de estas, se dividen en tres periodos⁽⁵⁾, que a continuación se mencionan:

1. El desarrollo y la producción de membranas para la separación de isótopos de uranio (UF_6), mediante el proceso de difusión gaseosa en membranas microporosas.
2. El desarrollo y la aplicación industrial de una nueva generación de membranas, para la separación de fases líquidas en los procesos de microfiltración y ultrafiltración.
3. El desarrollo de procesos de separación de compuestos y elementos (hidrocarburos, H_2 , O_2 , CO_2 , etc.) en procesos básicos tales como, reacciones catalíticas y separación de gases, mediante membranas inorgánicas porosas.

1.3 El periodo nuclear

La tecnología de difusión gaseosa es la aplicación industrial más importante en el mundo utilizando membranas inorgánicas. Este proceso utiliza UF_6 , donde el transporte de gas ocurre mediante el mecanismo de difusión tipo Knudsen a través de una membrana porosa con un diámetro de poro en el intervalo de 6-40 nm ⁽⁶⁾. La molécula de UF_6^{235} que es más ligera, es un poco más rápida que la molécula UF_6^{238} . El factor de separación teórico es de 1.0043. Por ejemplo para la separación de uranio natural de una fracción enriquecida que contiene aproximadamente 3% de U^{238} se requiere de 1000 etapas para tener un gas que solo contenga 0.2% de U^{238} , después de las 1000 etapas.

1.4 Procesos de Separación con Membranas

El desarrollo de membranas inorgánicas para procesos de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) se debió a la combinación de tres factores⁽⁵⁾:

1. El Know-How de las compañías que construyeron las plantas nucleares para difusión gaseosa.
2. El uso de membranas poliméricas orgánicas en procesos de ultrafiltración, ya como un proceso industrial.
3. La limitación de las membranas poliméricas en términos de temperatura, presión y durabilidad.

La microfiltración es un proceso que se efectúa mediante un gradiente de presión, donde se separan partículas de fluidos líquidos o gaseosos. Los tamaños de los poros para membranas MF están en el intervalo de 0.05 a 3 μ m. Se recomienda trabajar con diferencias de presión bajas (0.3 a 3.3 bar) para reducir o evitar que se formen suspensiones sobre la superficie de la membrana⁽³⁾. La superficie de la membrana debe ser modificada para mejorar o prevenir la interacción del soluto con la estructura microporosa, ya que esta superficie puede estar cargada eléctricamente, también puede modificarse el carácter hidrofóbico o hidrofílico.

A escala industrial, las membranas MF son operadas en multi-etapas (etapas en serie)⁽³⁾. Este tipo de membranas tienen aplicación en la industria farmacéutica (antibióticos, soluciones oftalmológicas), médica (productos sanguíneos, cultivo de tejidos), alimentación (almidones, levaduras, vinos, jugos), semiconductores (purificación de electrolitos), y tratamiento de aguas (purificación de agua potable, eliminación de moho).

Por otra parte la ultrafiltración es un proceso de separación a baja presión, y es utilizado comúnmente para la purificación, concentración y fraccionamiento simultáneo de macromoléculas o suspensiones coloidales que están finamente divididas sin que haya un cambio de fase⁽⁷⁾. En el proceso de ultrafiltración se separan partículas del orden de 0.005 a 0.1 micras. Esto corresponde a cortes de compuestos de alto peso molecular del orden de 1,000 a 500,000. Dependiendo del peso molecular del corte seleccionado, la membrana retendrá a la especie de mayor peso molecular, permitiendo que las sales disueltas y la materia de menor peso molecular pasen a través de la membrana. También este tipo de membranas inorgánicas tienen una estructura porosa uniforme, donde los poros son cilíndricos y rectos, y por lo tanto una distribución de tamaño de poro promedio homogénea.

El flujo de materia a través de membranas inorgánicas con estructura de poros homogénea, puede considerarse como un conjunto de tubos capilares con diámetro de poro uniforme, y el flujo de materia puede expresarse mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille⁽⁷⁾

$$J = \pi r_p^4 (P_1 - P_2) / (8 \mu t_m) \quad (1.1)$$

Donde:

J = flujo de materia

π = constante (3.1416)

r_p = radio del poro

M = peso molecular

$P_1 - P_2$ = diferencia de presión

μ = factor de forma

t_m = temperatura del medio

1.4.1 Separación de Gases

Para tener una membrana, capaz de separar una mezcla de gases, se deben tener dos características importantes. Primero que tengan alta permeabilidad y segundo la membrana debe ser selectiva⁽⁸⁾. Por una parte las membranas porosas presentan alta permeabilidad, pero la selectividad es baja. Por el contrario las membranas no porosas presentan las características opuestas, es decir selectividad alta, pero baja permeabilidad.

Actualmente las membranas comerciales para la separación de gases son escasas, sin embargo se han utilizado membranas metálicas densas fabricadas de paladio y sus aleaciones para la purificación de hidrógeno. Por otra parte se han utilizado membranas de alúmina de la compañía NGK para procesos de deshidratación⁽⁹⁾. Estas membranas también son utilizadas para separar agua mezclada con alcoholes a temperaturas de hasta 90 °C. De esta forma se puede ir más allá del punto azeotrópico y permitir la producción de alcoholes con alta pureza. Hay otro tipo de membranas inorgánicas (densas) que son fabricadas de plata y estabilizadas con circonia. Estas membranas son utilizadas para la separación de oxígeno. Sin embargo, este tipo de membranas densas aún son limitadas para aplicaciones industriales.

Hoy en día a nivel industrial las membranas inorgánicas están enfocadas a la producción de nitrógeno a partir de aire y la eliminación de vapores orgánicos contenidos en el aire. Otras aplicaciones más importantes con este tipo de membranas inorgánicas son; la recuperación de hidrógeno partir de hidrocarburos de refinería, así como la deshidratación de gas natural, y la separación de dióxido de carbón del gas natural.

El gas natural contiene de 70 a 92 % de metano aunque algunas veces este porcentaje llega a ser menor a 50 % debido a que contiene cantidades grandes de hidrocarburos más pesados y ácido sulfhídrico, por lo que la recuperación de estos hidrocarburos es deseable en el sentido de que económicamente hidrocarburos como el n-butano pueden ser utilizados como materias primas de otros procesos petroquímicos por lo que tienen un valor agregado más

alto que metano que es utilizado como combustible. Otra de las razones de remover los hidrocarburos pesados del gas natural es que los condensados de estos hidrocarburos provocan la disolución o suavización parcial de las tuberías.

Actualmente los procesos de purificación de gas natural son mediante procesos costosos tales como procesos criogénicos y de adsorción con carbón activado, por lo que una alternativa para la separación de hidrocarburos más pesados que metano es el uso de membranas zeolíticas, donde el objetivo es separar el gas natural en dos corrientes una donde estén concentrados los hidrocarburos pesados y la otra corriente que sea rica en concentración de metano.

1.5 Mecanismos de transporte en fase gas a través de membranas inorgánicas porosas

En procesos de separación de gases, donde se utiliza como fuerza motriz gradientes de presión, ocurren diferentes mecanismos de transporte. Estos pueden ser: transporte en fase gas o transporte a través de interacciones con el sólido (membrana).

Tres mecanismos diferentes se presentan durante el transporte de gas; el primero es debido a las colisiones entre moléculas, teniendo lugar la conservación del momentum total. Este mecanismo se llama difusión molecular. El transporte en el segundo y tercer mecanismo se debe a las colisiones entre la molécula y la pared del poro. En el segundo mecanismo, ocurre una colisión entre la molécula y la pared del poro, donde las moléculas ceden su momentum a la pared del poro, y se originan más interacciones entre las moléculas adyacentes y las que rebotan con la pared del poro. Esto significa que las moléculas deben colisionar (estáticamente), tanto entre ellas como con la pared del poro. Por lo que el momentum perdido por las moléculas es transferido al volumen del gas⁽¹⁰⁾. Esto se llama flujo laminar o régimen de flujo viscoso. Esto es diferente a la difusión molecular porque en el mecanismo de flujo laminar no hay segregación de especies, y si hay una pérdida de momentum. Finalmente en el tercer mecanismo no hay interacción entre las moléculas que rebotan y las moléculas adyacentes, lo que significa que las moléculas colisionan (estáticamente) más con

la pared del poro que entre ellas. Este régimen se llama difusión Knudsen, en este régimen hay tantos flujos individuales como especies y estos flujos son independientes uno del otro.

1.5.1 Flujo Viscoso

Este tipo de mecanismo de difusión se presenta cuando el diámetro de poro medio es más grande que la trayectoria libre media de las moléculas del gas, esto provoca que las colisiones entre las diferentes especies sea más frecuente entre ellas que con la pared del poro y por lo tanto no hay separación a través de la membrana⁽¹¹⁾.

1.5.2 Difusión Knudsen

De los distintos mecanismos de transporte de materia, dos de ellos son importantes en separaciones de gas cuando se utilizan gradientes de presión. Estos son el flujo laminar y la difusión Knudsen. Estos pueden entenderse cualitativamente de la siguiente manera. Si las moléculas están más cerca una de la otra, que con la pared del poro, significa que la trayectoria libre media de las moléculas es más pequeña que el tamaño de poro promedio, y por lo tanto el flujo laminar y la difusión Knudsen son importantes.

En este caso el flujo laminar es más grande, por lo que el flujo molecular puede ser despreciable. Por otra parte si las moléculas están cerca de la pared del poro, que con las moléculas adyacentes, entonces solo hay difusión tipo Knudsen, y la difusión molecular puede despreciarse en este caso.

Para gases puros, un buen indicador del mecanismo que domina el transporte, está dado por el número de Knudsen (Kn), y se expresa de con la ecuación siguiente:

$$Kn = \lambda/dp \quad (1.2)$$

donde: $\lambda = 16\eta/5\pi P_m \sqrt{\pi RT/2M}$ (1.3)

Donde: λ = trayectoria libre media
 d_p = tamaño del poro η = viscosidad del gas
 P_m = presión media R = constante de los gases
 T = temperatura M = peso molecular.

Entonces habrá difusión tipo Knudsen si la trayectoria libre media de las moléculas es más grande que el tamaño de poro promedio de un material poroso por el cual difundan las moléculas de gas.

De la definición anterior se establece que la difusión de materia no depende del tipo de material con que esta fabricada la membrana, sino que es más importante la estructura de los poros, aún comparándolo con otras variables tales como la presión y la temperatura de los compuestos que se quieran separar.

También la selectividad de separación de gas mediante la difusión Knudsen puede determinarse a partir de la relación que hay entre la permeación de los gases A y B de acuerdo a la siguiente relación:

$$F_A^0/F_B^0 = \sqrt{M_b/M_a}$$
 (1.4)

Donde:

M_a y M_b = pesos moleculares de las especies a y b

F_a y F_b = flujos de permeación de las especies a y b

Es decir que la difusión Knudsen tiene relación directa con el peso molecular de los gases.

1.5.3 Difusión Superficial

La separación de gases mediante difusión Knudsen esta limitada por los pesos moleculares de los gases involucrados, por lo que este mecanismo de transporte tiene más aplicación en la separación de gases ligeros que están mezclados con gases pesados. Existen otros mecanismos de transporte, como la difusión superficial⁽¹²⁾. Este tipo de difusión tiene aplicación en procesos con adsorbentes y catálisis. Aquí las moléculas de gas interactúan más directamente con la superficie de la membrana. Donde primero se absorben en la superficie y posteriormente se mueven a través de la superficie de la membrana y por los poros de esta. Por otra parte si las moléculas de gas se mueven sobre la superficie, se forma un gradiente de presión y una diferencia en la ocupación superficial, esto provoca que se forme un gradiente de composición superficial y entonces hay transporte de materia a lo largo de la superficie. La concentración de la fase adsorbida esta en función de tres parámetros que son: la presión, la temperatura, y la naturaleza de la superficie.

1.5.4 Condensación capilar

Este tipo de difusión es factible cuando por lo menos uno de los gases condensa dentro de los poros, esta condensación es porque las fuerzas capilares son fuertes, solo a temperaturas bajas y el tamaño de poro es pequeño. Aquí primero el condensado llena los poros y después este se evapora del lado de la permeación, debido a que hay una presión menor que en el lado de la alimentación (Kitao et al.)⁽¹³⁾.

Si el tamaño de poro es pequeño y homogéneo, y además están dispersados uniformemente sobre la membrana con este mecanismo de transporte se obtienen selectividades de separación altas, en el intervalo entre 80 y 1000^(14,15). En este mecanismo, el transporte de materia solo esta limitado por la solubilidad del gas no condensable en el compuesto condensable, así como por el bloqueo de los poros con el gas condensado.

Por otra parte Ulhorn et al. ^(16,17) propusieron otro mecanismo de difusión, que se manifiesta cuando la interacción entre las moléculas y la pared del poro son más frecuentes, a este mecanismo le llamaron difusión en multicapas, el cual es una combinación de flujo superficial y de condensación capilar.

1.5.5 Tamizado molecular

Los tamices moleculares son aluminosilicatos porosos o carbones sólidos, que contienen poros de tamaño molecular. Este mecanismo es activado, debido a la dimensión de los poros de la membrana, para que solo permita pasar moléculas pequeñas y que aún mecánicamente no puedan pasar moléculas grandes⁽²⁾. Si los poros de las membranas son monodispersados en dimensión, se pueden alcanzar selectividades que solo estarían limitados por la estabilidad de la membrana a altas temperaturas. En la Figura 1.1 se ilustran los mecanismos de separación a través de medios porosos.

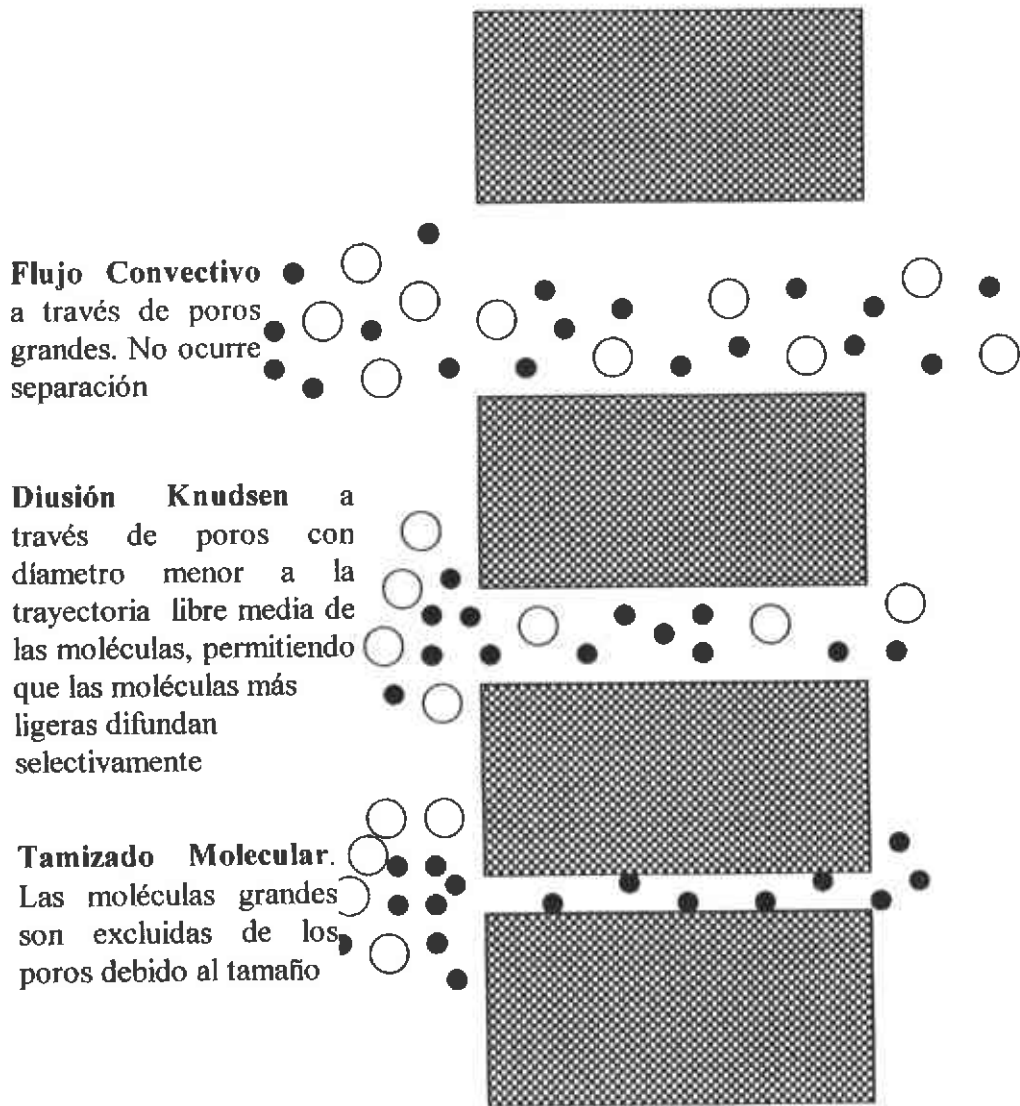


Figura 1.1. Tipos de difusión a través de membranas porosas

1.6 Reactores de Membrana

En reactores que trabajan a alta temperatura, el uso de membranas funciona con dos propósitos.

1. Aumentar la productividad de la reacción química; mediante el desplazamiento del equilibrio químico⁽¹⁸⁾;
2. Modificar la trayectoria de la reacción química; mediante la obtención selectiva de un producto⁽¹⁸⁾;

Hay ventajas significantes que los procesos con reactores de membrana tienen sobre los procesos convencionales, las cuales se describen a continuación:

1. Un reactor de membrana tiene la oportunidad de combinar dos procesos individuales en una sola unidad de operación. La permeación selectiva se lleva a cabo directamente con la reacción mediante una membrana catalíticamente activa o bien tener una separación selectiva utilizando una membrana inerte junto a la zona de reacción.

2. En reacciones que están limitadas por el equilibrio termodinámico, en particular las que producen hidrógeno, el cual es fácil de separar, son aplicaciones prácticas con membranas inertes⁽¹⁹⁾. También es posible hacer reacciones simultáneas en un solo reactor de membrana. Por ejemplo, considerar una cámara de reacción que está dividida por una membrana selectiva a la permeación de hidrógeno. Primeramente el hidrógeno es separado de algún compuesto (deshidrogenación), para posteriormente difundir a través de la membrana y combinarse con otro compuesto (hidrogenación). La remoción de hidrógeno a partir de la deshidrogenación provoca que el equilibrio termodinámico se desplace y aumente la producción del compuesto final, en este caso la difusión de hidrógeno a través de la membrana aumenta la actividad de separación en la superficie de la membrana^(20,21).

3. Un módulo de reacción está dividido mediante una membrana en dos compartimentos individuales. Donde la fase de alimentación de los componentes o corrientes de proceso están separadas. Esto es importante para procesos de oxidación parcial o reacciones de deshidrogenación oxidativa, donde es común que la reacción alcance la oxidación total. Otra aplicación del reactor de membrana es en reacciones en fase gas, ya que ocurren reacciones consecutivas que son indeseables para el proceso, utilizando un reactor de membrana se separa la corriente de proceso del elemento oxidante, y por lo tanto se reducen las reacciones indeseables. La oxidación completa del metano es un ejemplo donde la oxidación en fase gas puede reducir la selectividad de un producto, el uso de un reactor de membrana puede dar solución a ese problema⁽²²⁾.

4. La estequiometría de la reacción es controlada utilizando membranas. Por ejemplo se puede considerar el caso donde se alimenta un reactivo a la membrana, y la concentración de este reactivo se mantiene baja y constante, de esta forma se limita la reacción y no se forman productos no deseables que posteriormente se requiera separarlos. Esto generalmente ocurre en reacciones con velocidad de reacción alta, y se puede mejorar si se utiliza una membrana que permita dosificar la adición de reactivos. Ejemplos de estos procesos son la desulfurización de gases mediante la reacción Claus⁽²³⁾ y la reducción de emisión de gases.

5. Las propiedades de transporte y las características estructurales de una membrana son cualidades que se utilizan en una reacción, si la membrana actúa como un sustrato físico poroso con actividad catalítica, también cuando se tiene una membrana catalítica delgada se obtienen tiempos de residencia pequeños y controlados⁽¹⁸⁾, también los productos intermedios son separados de la zona de reacción.

1.7 MEMBRANAS INORGÁNICAS

Debido a que hay diferentes mecanismos de separación, las membranas inorgánicas se dividen en membranas porosas y no porosas⁽²⁴⁾. Ejemplos de membranas no porosas son membranas metálicas fabricadas de paladio, plata y sus respectivas aleaciones, también hay electrolitos sólidos como la circonia y las membranas de líquidos inmovilizados, donde el líquido es sal fundida⁽²⁵⁾. En las membranas no porosas, el transporte es mediante la disolución de moléculas de las especies sobre la membrana, posteriormente las especies difunden a través de la membrana y finalmente se desorben. Este tipo de membranas son permeables a formas iónicas o atómicas de hidrógeno y oxígeno cuando sobre la membrana hay una capa de paladio y circonia respectivamente.

En principio la estructura porosa de un material inorgánico puede ser microporoso, mesoporoso o macroporoso. En la Tabla 1.1 se presentan las definiciones IUPAC para los diferentes tamaños de poro.

Tabla 1.1. Clasificación de materiales porosos basado en la IUPAC.

Tipo	Diametro de poro (nm)	Aplicaciones	Material de Fabricación	Mecanismos de Difusión
				Flujo viscoso
Macroporos	$dp > 50$	Microfiltración	α -Al ₂ O ₃	Difusión Knudsen
			γ -Al ₂ O ₃	Flujo viscoso
Mesoporos	$2 < dp < 50$	Ultrafiltración	ZrO ₂	Difusión Knudsen
			SiO ₂ (Vycor)	Difusión superficial
		Nanofiltración	C	Difusión Knudsen
Microporos	$dp < 2$	Separación de gases	SiO ₂	Difusión superficial
		Membranas Catalíticas	Zeolitas	Tamizado molecular
		Separación de gases	Aleaciones de	
Densas	$dp = 0$	Membranas catalíticas	Pd	Solución / Difusión
			Ag, ZrO ₂	

Las membranas porosas son fabricadas de óxidos tales como la sílica, alúmina, titanía, circonia. También son de carbón, vidrio Vycor y de algunos metales como el acero inoxidable.

Las membranas porosas, por la estructura de sus poros se dividen en membranas simétricas y membranas asimétricas⁽¹⁾. Las membranas simétricas tienen poros homogéneos a lo largo de toda la membrana y están fabricadas de vidrio Vycor o de acero inoxidable con tamaños de poro en el intervalo de macroporos o mesoporos.

Las membranas asimétricas tienen un cambio de estructura a través de la membrana, si la disminución del tamaño de poro es gradual se tienen poros de forma cónica, por lo que estas membranas se les llama asimétricas⁽¹⁾. En muchos casos este tipo de membranas se fabrican con diferentes capas y cada capa diferente tamaño de poro. Donde la capa con el menor tamaño de poro esta por el lado de la alimentación (interior de la membrana) para tener mayor permeoselectividad y los poros grandes están el lado de permeación (exterior de la membrana). Esta forma se obtiene mediante la anodización de películas de aluminio sobre membranas de alúmina. El tamaño de poro más pequeño que hay es de 25 nm de tipo mesoporoso, con este tipo de estructura se permite en algunos casos prescindir de la capa selectiva⁽¹⁸⁾.

Por otra parte si la estructura de la membrana es en multicapas y tiene una capa microporosa o densa entonces se llama membrana compuesta. Ejemplos de membranas compuestas son las membranas de cerámica. Este tipo de membranas tiene estructura asimétrica con poros pequeños en el lado de la alimentación de la membrana y poros grandes en el lado de permeación. La ventaja de las membranas compuestas, es que la capa superficial (piel) puede modificarse para añadir propiedades catalíticas, o también el tamaño de poro puede reducirse para obtener mejores propiedades de separación⁽¹⁸⁾.

En la Figura 1.2 se ilustran las diferentes formas de obtener membranas selectivas que pueden ser inertes o con actividad catalítica. Para obtener membranas permeoselectivas es

necesario reducir el tamaño de poro del soporte, utilizando partículas de otros materiales como sílice, alúmina, etc. También se puede modificar el tamaño de poro de una membrana, mediante el depósito de películas delgadas de metales (Pd, Pt, Ag, etc.), cerámicas (Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas, etc.).

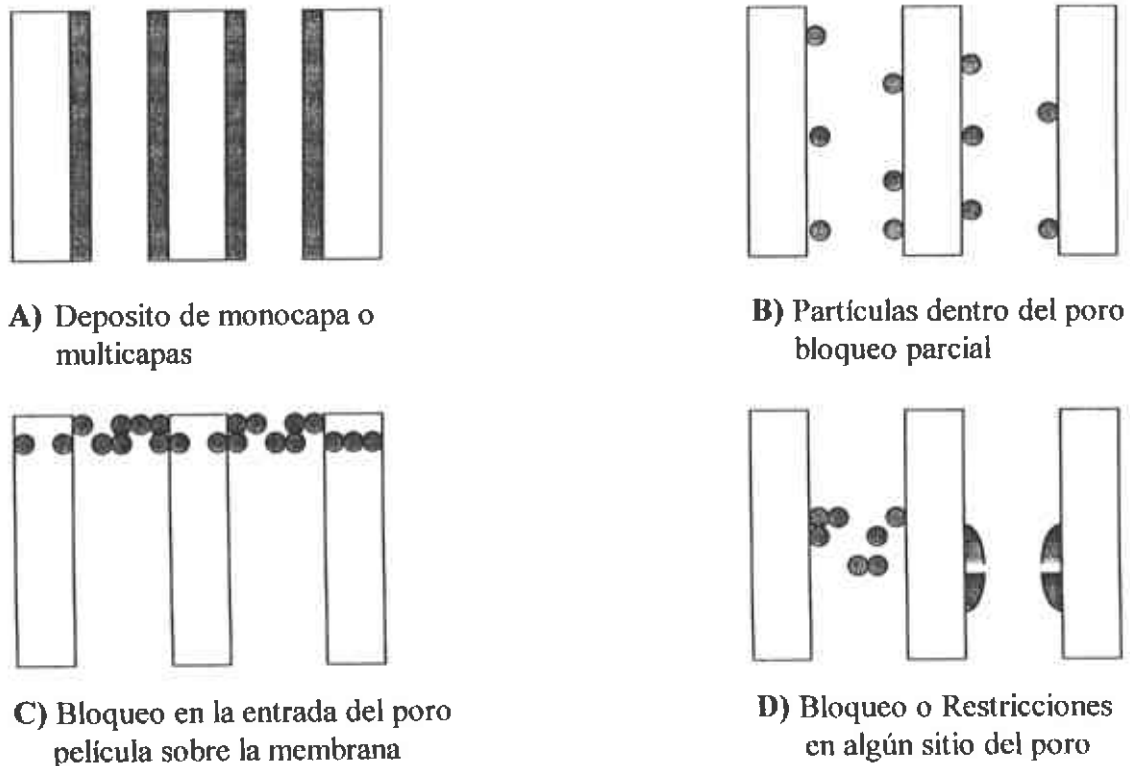


Figura 1.2. Formas de modificar los poros de una membrana

1.7.1 Características de las Membranas Inorgánicas

La eficiencia de separación en membranas inorgánicas depende en gran medida de las características microestructurales de los soportes y/o membrana tales como el tamaño de poro y su distribución, la forma del poro, la porosidad y la tortuosidad⁽²⁶⁾. Es claro que para tener un funcionamiento apropiado de una membrana porosa se necesitan conocer los parámetros que están relacionados con la estructura porosa⁽²⁷⁾.

Por una parte se requiere conocer la distribución de tamaño de poro, y la distribución de poros interconectados (activos) ya que es una característica importante para que haya separación a través de la membrana, a diferencia de los catalizadores donde es necesario saber la porosidad total, tanto de la parte interna como de la parte externa, así como el número de poros interconectados y poros cerrados.

1.7.2 Parámetros relacionados con la morfología

En una membrana anisotrópica, donde la capa superficial (piel) determina la funcionalidad de la membrana, los parámetros que están relacionados con la morfología de esa capa son la forma del poro (tortuosidad), la distribución de tamaño de poro, y el espesor de la capa, los cuales están relacionados para describir todas las características morfológicas de la membrana⁽²⁷⁾.

1.7.3 Tamaño de poro

A pesar de la simplicidad del concepto “tamaño de poro” este no solo está relacionado al tamaño y la forma del poro, sino también a la capacidad de permeación a través de estos, lo que causa confusión cuando se comparan diferentes métodos de caracterización, debido a que los poros generalmente presentan formas complejas, porque no tienen una forma definida, es decir no son cilíndricos, sino anisotrópicos. La anisotropía de estos poros provoca que se tenga mayor resistencia al flujo de gas al pasar por los poros de la membrana⁽²⁷⁾.

1.7.4 Porosidad Superficial

Otro parámetro importante, además de la distribución de tamaño de poro y la forma del poro, es la porosidad superficial. Aunque con respecto a la permeación no lo es tanto, ya que es la porosidad total de la piel (porosidad superficial más la longitud del poro), la que

determina la resistencia que pone la membrana al paso de un fluido. La porosidad total de la piel y la porosidad superficial son diferentes, ya que dependen de la estructura de la piel⁽²⁷⁾.

Por otra parte, la porosidad superficial tiene relación directa con la disminución del flujo durante un proceso de separación, debido a que si esta es baja, aumenta el efecto de adsorción y ensuciamiento^(28,29). Esto se debe a que, durante e proceso de separación, la gran cantidad de partículas de soluto que están dispersadas en solución, se aglomeran cerca de la entrada de los poros. Por el contrario si se tiene porosidad superficial alta, entonces hay mayor dispersión del soluto, y esto reduce el grado de ensuciamiento.

1.7.5 Membranas Inorgánicas comerciales

En la actualidad las membranas inorgánicas comerciales, que existen en el mercado, son en su mayoría membranas cerámicas porosas. Este tipo de membranas se utilizaron en los inicios del desarrollo de técnicas de separación de isótopos de uranio en los Estados Unidos y Francia. En la Tabla 1.2⁽²⁶⁾ se presenta un resumen de algunas de las membranas comerciales en el mercado mundial.

Tabla 1.2. Membranas comerciales, disponibles en el mercado mundial. (* Dp en nm)

Fabricante	Nombre comercial	Membrana	Soporte	Dp μm	Geometría	D. I. (mm)
Alcoa/SCT	Membralox [®]	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	20-100*	Monolito	4 y 6
		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.2-0.5	Tubo	
Norton	Ceraflo [®]	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.2-1.0, 6	Monolito	3
				simétrico	Tubo	
NGK		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.2-5	Tubo	7 y 22
Dupont	PRD-86	Al ₂ O ₃ ,	Ninguno	0.06-1	Tubo	0.5-
		Mulita				2.0
		Cordierita				
Alcan/Anotec	Anopore [®]	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	20*		
		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.1, 0.2	Placa	

Continuación

Gaston County Filtration Syst.	Ucarsep [®]	ZrO ₂	C	4*	Tubo	6
Rhone- Poulenc/SFEC	Carbosep [®]	ZrO ₂	C	~ 4*	Tubo	6
Dupont/CARRE		ZrO ₂	C	0.08-0.14		
TDK	Dynaceram [®]	Zr(OH) ₄	SS	0.2-0.5	Tubo	~ 2
Asahi Glass		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	~10*	Tubo	≤ 5
Schott Glass		vidrio	Ninguno	8*-10	Tubo/Placa	3 y 10
Fuji Filters		vidrio	Ninguno	10* y 0.1	Tubo	5-15
		vidrio	Ninguno	4-90*	Tubo	
		vidrio	Ninguno	0.25-1.2		
Ceram-Filtre	FITAMM	SiC	Ninguno	0.1-8	Monolito	25
Fairey	Strata-Pore [®]	Cerámica	Cerámica	1-10	Tubo/Placa	
	Microfiltrex [®]	SS	SS		Tubo/Placa	10
Mott		SS,Ni,Au	Ninguno	≥0.5	Tubo	3.2-19
		Ag,Pt,etc				
Pall		SS,Ni,etc	Ninguno	≥0.5	Tubo	60 y 64
Osmonics	Hytrex [®]	Ag	Ninguno	0.2-5	Tubo/Placa	
	Ceratrex [®]	Cerámica	Cerámica	0.1		
Ceramem		Cerámica	Cordierita	0.05-0.5	Monolito/P	1.8
		Óxidos			anal	

1.8 Membranas de Sílice

La sílice fue uno de los primeros materiales utilizados para la fabricación de membranas cerámicas microporosas, especialmente las membranas de sílice reportadas por el grupo de Gavalas^(30,31,32) quienes prepararon membranas introduciendo sílice dentro de los poros de tubos de vidrio Vycor, mediante la oxidación de SiH_4 . Estas membranas de sílice tuvieron selectividad alta, en la permeación de H_2 obtuvieron una selectividad del orden de 3000 unidades para el sistema H_2/N_2 a 723 K. Además de sílice, también prepararon membranas permeoselectivas a H_2 a base de TiO_2 , Al_2O_3 y B_2O_3 , mediante el depósito de vapores químicos (CVD) a partir de sus precursores (cloruros) dentro de los poros del vidrio Vycor. Las membranas de sílice densa o microporosa preparadas por CVD⁽³³⁾ se han estudiado ampliamente para la remoción selectiva de hidrógeno y menos comúnmente para otros gases, con tamaños de molécula del orden de tamizado molecular como nitrógeno o separaciones de aire/hidrocarburos. También el grupo de Gavalas ha enfocado sus estudios hacia la estabilidad y la caracterización microestructural de las membranas de sílice fabricadas por un solo lado del soporte, y encontraron que depositando sílice por un solo lado, mediante la hidrólisis del SiCl_4 se obtienen membranas mecánicamente más estables^(34,35).

Las membranas de sílice microporosa tienen un alto potencial para procesos de separación de gases y procesos de pervaporación a temperatura alta y en ambientes químicamente agresivos⁽³⁶⁾. Hay membranas de sílice que presentan flujos altos y una selectividad considerable para moléculas pequeñas tales como H_2 , CO_2 y O_2 frente a moléculas de gas más grandes como SF_6 e hidrocarburos^(37,38,39). Estos antecedentes hacen posible que membranas de sílice sean adecuadas para otro tipo de aplicaciones como es la purificación del gas natural, filtración de aire molecular, remoción selectiva de CO_2 y la purificación de hidrógeno industrial.

Actualmente dos tipos de membranas de sílice microporosa se distinguen entre las más confiables:

- Membranas fabricadas mediante filtración de vapores químicos (CVI), las cuales están disponibles comercialmente
- Membranas sintetizadas por el método sol-gel (ver Figura 1.3), aunque estas membranas aun no son comerciales.

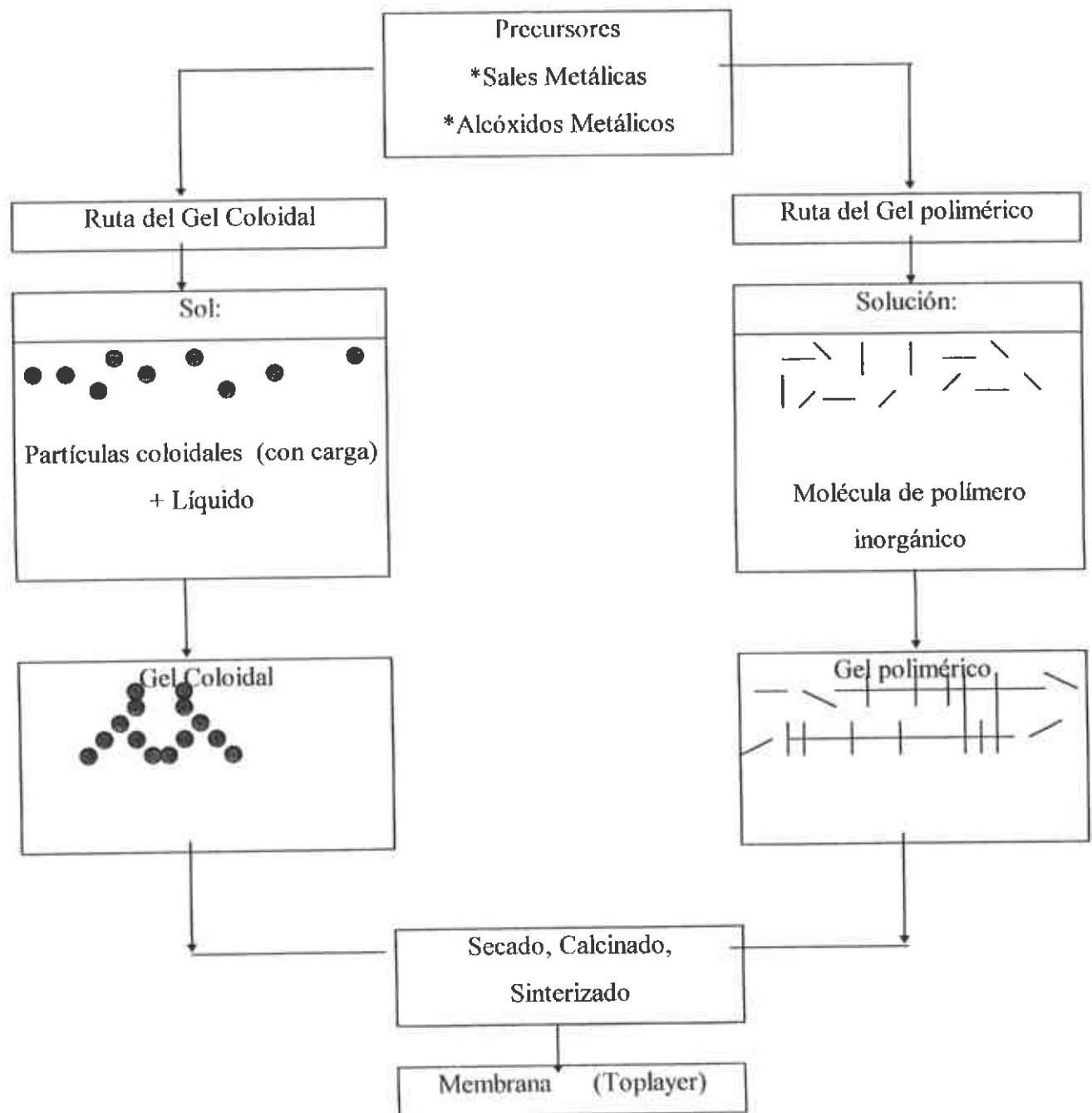


Figura 1.3. Esquema de rutas sol-gel para preparar membranas

Las membranas de sílice obtenidas por el método de filtración de vapores químicos son producidas mediante la reacción de vapores de un precursor de silicio determinado (por ej., TEOS, tetraétilortosilicato) con un agente oxidante dentro de los poros del soporte que puede ser macroporoso o mesoporoso. Estas membranas presentan permeoselectividades para el hidrógeno, del orden de 3000 en una mezcla de H₂/N₂. Sin embargo la gran desventaja de estas membranas es la baja permeación ($2-4 \times 10^{-8}$ moles/m²-Pa-seg a 200 °C)⁽³⁶⁾, debido a que son membranas en donde los poros del soporte están prácticamente bloqueados, cerca de tener membranas densas. Aunque ya se han obtenido membranas de sílice por el método CVI con una mayor permeabilidad para el sistema H₂/N₂ (1.7×10^{-7} moles/m²-Pa-seg a 200 °C)⁽⁴⁰⁾, con una selectividad de 43.

Por otra parte aunque las membranas de sílice preparadas por el método sol-gel tienen flujos 10 veces más altos, que las membranas fabricadas por el método CVI, la permeabilidad en las membranas por sol-gel esta en el intervalo de $1-2 \times 10^{-6}$ moles/m²-Pa-seg, esto hace que la capa de sílice depositada sobre el soporte no sea tan selectiva⁽³⁶⁾ en las membranas de sílice fabricadas por el método sol-gel.

1.9 Zeolitas

Otro tipo de material inorgánico que es estable, tanto a ambientes químicos y térmicos severos son las zeolitas. Estos materiales tienen características intrínsecas capaces de separar, tanto componentes líquidos como gaseosos en función de su tamaño molecular y polaridad, así como por el grado de adsorción y la presencia de materiales catalíticos. Otra característica importante de las zeolitas es que son regeneradas mediante procedimientos sencillos, como es el calentamiento para eliminar materiales adsorbidos, también se utiliza el intercambio iónico para la remoción de sales, o mediante la presurización para eliminar gases adsorbidos.

Las zeolitas, son materiales cristalinos de silicatos o aluminosilicatos hidratados, que tienen una estructura regular con microporos abiertos ($< 2 \text{ nm}$)^(41,42). La estructura esta formada

por redes de tetraedros tridimensionales de SiO_4 y Al_2O_3 . Los tetraedros están unidos mediante átomos de oxígeno compartidos, para formar cavidades y canales de tamaños discretos, estos canales están conectados mediante anillos o poros abiertos de dimensiones moleculares.

Existen alrededor de 100 diferentes tipos de estructuras zeolíticas⁽⁴³⁾, cada una de ellas tiene un tamaño de poro, forma e interconectividad propia. Además la forma de la estructura (poros definidos), es única para cada tipo de zeolita y son unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. El tamaño de los poros resulta de la distribución de los átomos de oxígeno para formar anillos que son de 4, 6, 8, 10 y 12 miembros, que a su vez forman cavidades de 0.26, 0.34, 0.42, 0.63 y 0.72 nm respectivamente. Las zeolitas son clasificadas como materiales de poro chico, mediano y grande, aunque hay algunas zeolitas que sus cavidades están compuestas por 14, 18 y 20 anillos de oxígeno formando macroporos. En la tabla 1.3 se hace un resumen de los diferentes tipos de zeolitas y sus características.

Tabla 1.3. Características generales y tipos de la zeolitas⁽⁴⁴⁾.

Tipo de Zeolita	Fórmula Estructural	Relación Si/Al	Tamaño de poro (Å)
Silicalita-1	$\text{Na}_n[\text{Si}_{96-n}\text{Al}_n\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	∞	5.2 X 5.7
ZSM-5		10 - 1000	
Zeolita A	$\text{Na}_{12}[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	1 (1.2 - 3.7)	4.1
Zeolita X	$\text{Na}_{96-x}[\text{Si}_{961x}\text{Al}_{96-x}\text{O}_{384}] \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$	1 - 1.5	7.4
Zeolita Y		≥ 2.5	7.4
Clatrarsil	sodalita, dodecasil	1 - ∞	2.2 - 2.8

En la Figura 1.4 se presenta la estructura de la zeolita tipo silicalita o MFI, este tipo de zeolita se utilizó para la síntesis de membranas en este trabajo.

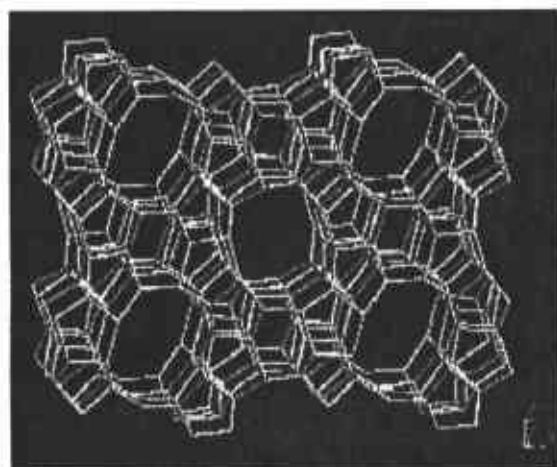


Figura 1.4. Estructura de una zeolita MFI

Otra característica importante de las zeolitas es la relación estequiométrica Si/Al, la determina el carácter hidrofílico o hidrofóbico de los poros zeolíticos. Esto se debe a que el catión que se combina con la carga negativa asociada con los iones de aluminio forman un campo electrostático. Por lo que los poros ricos en aluminio tienen mayor afinidad con las moléculas de agua, y la disminución en el contenido de aluminio produce un carácter hidrofóbico. La relación estequiométrica también es importante para determinar las propiedades ácidas o básicas^(45,46,47) en la estructura de la zeolita. La relación Si/Al puede variar desde 1 hasta ∞ .

También la superficie de las zeolitas puede modificarse, de acuerdo al tamaño de poro y la afinidad de adsorción de moléculas de diferente especie, ya que el tipo de catión puede controlarse mediante el intercambio iónico. Aunque existen algunos métodos físicos como el CVD (chemical vapor deposition) para modificar la superficie zeolítica.

1.9 Membranas Zeolíticas

Hoy en día las zeolitas llaman mucho la atención, como materiales inorgánicos para la preparación de membranas compuestas, para su aplicación en procesos físicos y químicos tales como la separación de gases, pervaporación y catálisis heterogénea⁽⁴⁸⁻⁵⁹⁾. La importancia del uso de las zeolitas se debe a sus diversas propiedades, las cuales han sido descritas anteriormente. Por tal motivo las zeolitas son buenos materiales para la preparación de membranas microporosas y su aplicación en separación de mezclas de gases, hidrocarburos⁽⁴¹⁻⁵¹⁾ o mezclas de compuestos orgánicos con agua^(53,56-59).

Las membranas para MFI pueden dividirse como membranas que contienen aluminio (ZSM-5) y libres de aluminio (Silicalita-1). Matsuda y sus colaboradores⁽⁶⁰⁾ crecieron ZSM5 sobre la superficie exterior de un tubo de alúmina poroso, donde obtuvieron una capa de zeolita ZSM-5 gruesa y densa de 100 μm de espesor,

Gavalas⁽⁶¹⁾ y su grupo prepararon membranas de zeolita ZSM-5 sobre discos de α -alúmina mediante la síntesis hidrotérmica in-situ a 175 °C. Las capas de zeolita fueron crecidas horizontalmente en la cara del disco de alúmina. El espesor de la capa de zeolita es de 10 μm y consiste de cristales de 2 μm aproximadamente. Estos son algunos ejemplos de materiales inorgánicos que pueden ser usados para procesos de separación de gases, donde se requiere mayor selectividad hacia uno de los productos.

De este tipo de zeolitas, la silicalita ha recibido mucha atención en los últimos años debido a sus características hidrofóbicas que la hace adecuada para la separación de mezclas de hidrocarburos tales como butanos, pentanos e inclusive octanos o mezclas de xilenos, así como de los componentes del gas natural.

En la Figura 1.5 se presenta un esquema donde se relaciona el diámetro del canal zeolítico con el diámetro cinético de algunas moléculas.

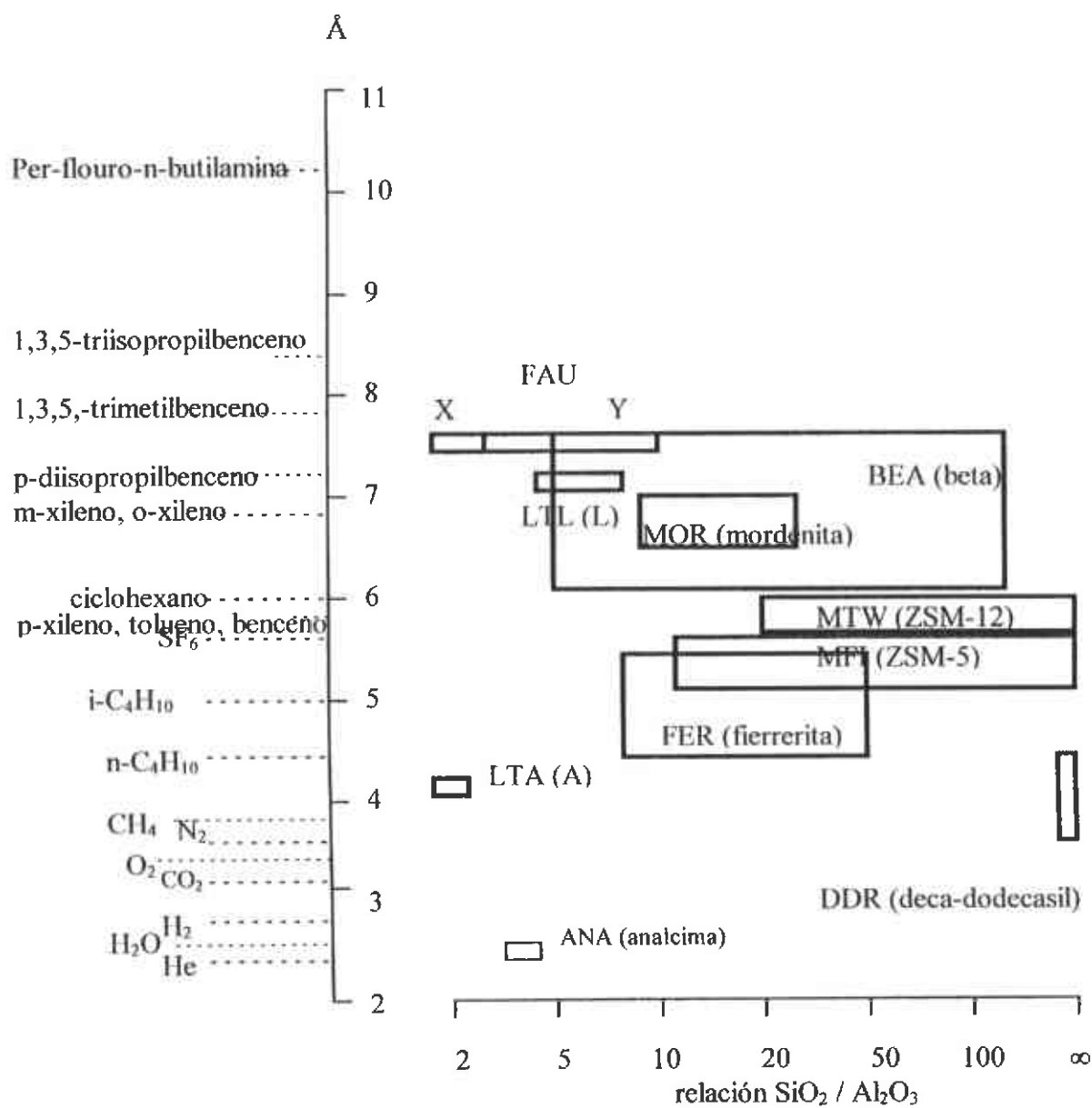


Figura 1.5. Comparación del diámetro cinético de las moléculas con el diámetro del canal zeolítico⁽⁵³⁾.

1.9.1 Modelo de permeación de gases a través de membranas zeolíticas

La permeación de gases a través de las membranas zeolíticas ha sido descrita por Barrer⁽⁴¹⁾, y se ilustra en la Figura 1.6, mediante una secuencia de cinco pasos que pueden ser reversibles y son los siguientes:

1. Adsorción en la superficie externa de la estructura zeolítica (lado de alimentación de la membrana)
2. Difusión de las moléculas a partir de la superficie de la membrana hacia el interior de los poros
3. Difusión del gas a través de toda la longitud del poro
4. Salida de las moléculas del poro hacia la superficie de la membrana (lado de la permeación)
5. Desorción de las moléculas de la superficie de la membrana

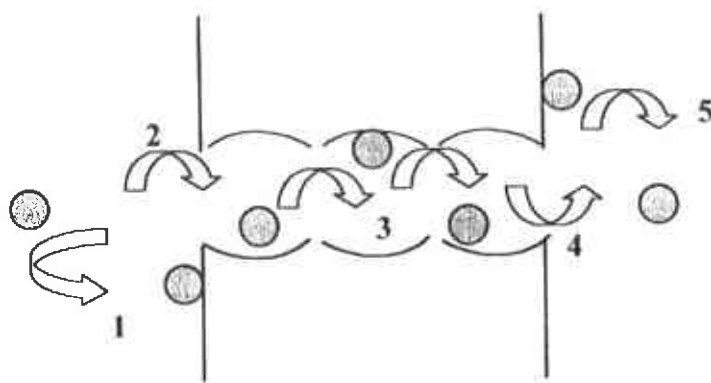


Figura 1.6. Modelo de transporte de materia en cinco pasos a través de poros zeolíticos.

Dependiendo de las condiciones de adsorción en la superficie externa (lado de la alimentación) puede ser significativo tomar en cuenta el efecto de la temperatura. Además de que los pasos anteriores consideran que las moléculas saltan entre sitios de baja energía. Donde cada salto se considera a una energía de activación y el flujo total es la suma de todos

los saltos tanto adelanté como hacia atrás dependiendo de la posición de las moléculas a través de la membrana. También se considera importante que la velocidad de difusión o transporte depende de las condiciones de operación tales como temperatura, presión parcial y las características fisicoquímicas de la molécula y su interacción con el material cristalino.

1.10 Geometría de los soportes

Hasta ahora solo se han sintetizado membranas inorgánicas sobre soportes planos y tubulares, por lo que surge una pregunta ¿se deben utilizar soportes planos o tubulares?⁽⁴⁵⁾. Por una parte, generalmente las membranas sobre soportes planos dan mejores valores tanto de permeación como de selectividad en procesos de separación y de reacción, a nivel de laboratorio, pero hasta ahora ha sido difícil escalar este tipo de membranas a nivel industrial. La razón por la que los soportes planos presenten mejores resultados es porque es más sencillo depositar películas zeolíticas sobre este tipo de soportes ya que tienen menor área y más homogénea, y esto ayuda a evitar la formación de defectos cristalinos y también se puede controlar con más precisión el espesor de la película zeolítica. Por otra parte los soportes tubulares, llaman más la atención desde el punto de vista industrial debido a que son más acordes a los reactores que se utilizan en procesos industriales, lo que facilita su escalamiento, mediante la formación de módulos multicanales, para tener mayor área superficial que permita alcanzar los niveles requeridos por la industria.

El inconveniente de estos soportes para la fabricación de membranas inorgánicas es que hay mayor dificultad para tener membranas homogéneas, ya que generalmente se sintetizan en posición vertical, lo que hace difícil que se tenga una composición homogénea a lo largo del soporte durante la síntesis de la membrana, aunque este problema se ha ido resolviendo mediante el uso de geles diluidos (soluciones transparentes o coloidales)⁽⁶²⁾ para evitar que haya precipitación de las partículas en solución y que pueda haber mayor concentración en la parte baja del autoclave.

Otra alternativa, que algunos autores⁽⁶²⁾ han empleado, es hacer síntesis de membranas tubulares en posición horizontal fija o bien haciendo girar el autoclave alrededor de su eje con giros de 90° durante el periodo de síntesis para que se obtengan películas de zeolita más homogénea. Aunque esto no impide que no haya precipitación de partículas y con ello formación de defectos sobre la membrana.

En los últimos años han surgido otros métodos de síntesis de zeolitas y membranas zeolíticas que son el transporte de vapor (VPT, vapor phase transport)⁽⁵¹⁻⁵⁶⁾ y gel seco (DGM, dry gel method, o SAC, steam agent cristalization)^(8,63,64). En estos métodos de síntesis se utiliza un gel seco en lugar de una solución acuosa, y de esta forma se optimiza la densidad y espesor de la capa o relleno zeolítico (interior de los poros) para tener membranas más homogéneas y evitar la formación de defectos superficiales o intercristalinos, lo que es más difícil de lograr cuando se tiene una solución como precursor zeolítico, donde difícilmente se evita la nucleación heterogénea^(46,50).

Los soportes generalmente son metálicos o cerámicos, ya que se pretende tener membranas totalmente inorgánicas que permitan tener todas las características propias de estas membranas como son resistencia mecánica, térmica y química, para que puedan ser regeneradas o bien reparadas (eliminación de defectos).

A continuación se presenta la Tabla 1.4 con algunas membranas zeolíticas formadas sobre soportes metálicos y cerámicos, también se observa que actualmente la aplicación de las membranas zeolíticas esta enfocada hacia la separación de gases tanto inertes, como orgánicos tales como hidrocarburos, así como en procesos de pervaporación aprovechando la capacidad de adsorción de las zeolitas, así como las características hidrofílicas e hidrofóbicas. Este tipo de membranas también tienen uso como membranas catalíticas, para reacciones limitadas por el equilibrio, como son deshidrogenaciones y oxidaciones parciales.

Tabla 1.4. Membranas zeolíticas sobre soportes inorgánicos y su aplicación

Tipo de zeolita	Material del soporte	Aplicación/Separación	Referencia ⁽⁷²⁻⁸⁷⁾
Silicalita-1	Niquel	Pervaporación	P. Kolsh, et al. (1994) ⁽⁶¹⁾
Silicalita-1	Acero inoxidable	Separación de gases	J.M. Van de Graaf, et al. (1996)
Silicalita-1	Acero inoxidable poroso	Pervaporación	Q. Liu et al. (1996)
Silicalita-1	Acero inoxidable	n-C ₄ /CH ₄ , i-C ₄	Geus et al (1992,1993)
Silicalita-1	Acero inoxidable	MeOH/MTBE	Sano et al (1994)
ZSM-5	Acero inoxidable	H ₂ O, C ₃ H ₈ /He, n-C ₄ /He	Bernal et al (1998)
ZSM-5	Acero inoxidable	n-C ₄ /i-C ₄	Coronas et al. (1998)
MFI	Acero inoxidable	Reactor de membrana Catalítica	T. Ostrowski et al. (1996)
ZSM-5	Acero inoxidable	Pervaporación	H.-S. Oh et al. (1997)
A	Au	Sensores	B.J. Schoeman, et al (1997)
FAU	Au	Sensores	Y. Yan, T. Bein (1992, 1995)
Silicalita-1	Alúmina	Vapores, gases	J. Dong et al. (1992)
Silicalita-1	α-alúmina	Xilenos	S. Xiang et al. (1994)
Silicalita-1	γ-alúmina	Separación de gases	C. Bai et al. (1995)
Mordenita	α-alúmina	Pervaporación	Nishiyama, et al (1997) ⁽⁵³⁾
Beta	γ-alúmina	Reactor de membrana catalítico	M. Torres, et al (1998)
Pt/silicalita-1	Silicalita-1/alúmina	Reactor de membrana catalítico	D. Casanave, et al (1994,1996, 1997)
X, Y	Cerámica	Separación de gases	J. Wang, et al. (1994)
NaA	alúmina	Pervaporación	H. Kita, et al. (1996)
Analcima	alúmina	Pervaporación	Matsukata, et al (1996) ⁽⁵⁴⁾

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Equipos

Para la preparación de membranas de sílice se utilizaron soportes comerciales de alúmina porosos de geometría tubular, con las dimensiones siguientes: longitud de 25 cm, diámetro interno de 0.8 cm y diámetro externo de 1 cm con un espesor de 2 mm, el soporte esta constituido por cuatro capas de alúmina, donde cada una de estas capas tiene un espesor determinado y un tamaño de poro promedio conocido, de forma tal que la estructura en multicapas forma un soporte asimétrico. En las Tablas 2.1 y 2.2 se presentan las características del soporte en cada una las capas, así como sus características texturales de los soportes respectivamente. Por otra parte en la Figura 2.1 se muestra un corte transversal de un soporte de alúmina.

Tabla 2.1 Características estructurales de soporte de Al_2O_3

Capa	Material	Espesor μm	Tamaño de poro μm
1	$\alpha-Al_2O_3$	1500	12
2	$\alpha-Al_2O_3$	40	0.9
3	$\alpha-Al_2O_3$	20	0.2
4	$\gamma-Al_2O_3$	3	5, 10, 200, 250*

* nanometros (nm)

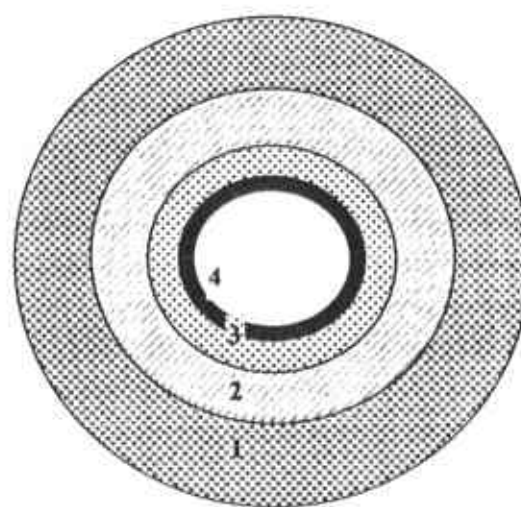


Figura 2.1 Membrana Comercial (SCT Membralox)

Tabla 2.2 Propiedades texturales y químicas

Densidad	2.46 g/cm ³
Porosidad Nominal	25 %
Resistencia Química	excepto a HF y H ₃ PO ₄ Conc.
Resistencia Térmica	> 1000°C

Los soportes utilizados para las membranas de sílice fueron adquiridos en la compañía francesa Société Ceramique Technique (SCT/US Filter). Se utilizaron dos tipos de soportes y la diferencia entre ambos soportes es el tamaño de poro promedio de la capa interior del soporte, el primer soporte tiene una capa de γ -alúmina con un diámetro promedio de 5 nm (50 Å) y en el segundo soporte el tamaño de poro promedio es de 200 nm (2000 Å) y el material es de α -alúmina. En la Figura 2.2 se presentan las diferentes soportes utilizados.

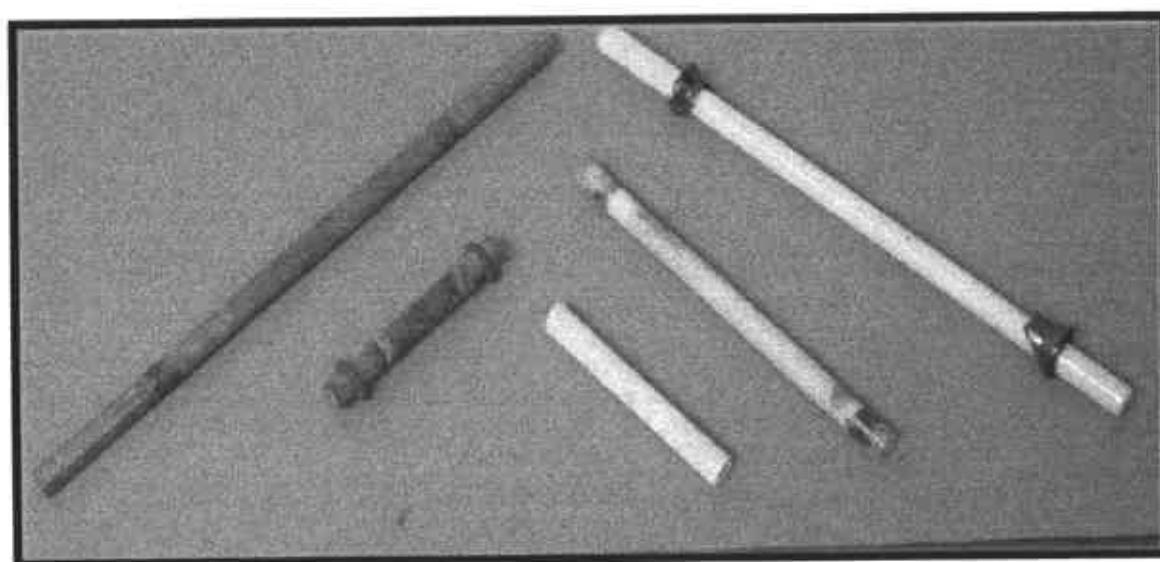


Figura 2.2 soportes de alúmina y acero inoxidable

La fuente de sílice para la preparación de membranas de sílice fue una solución coloidal acuosa, cuyo nombre comercial es LUDOX AS-40, de Aldrich. Esta solución coloidal también es utilizada en la preparación de soportes para catalizadores y como fuente de sílice para la preparación de zeolitas como se verá más adelante en la preparación de membranas zeolíticas, también se usa como binder en la preparación de materiales cerámicos. En la tabla 2.3, se presentan sus características fisicoquímicas, las cuales están relacionadas entre sí para obtener una solución más estable y evitar la precipitación o la aglomeración (gel) de las partículas al modificar cualquiera de sus propiedades. En la Figura 2.3 se presenta el difractograma correspondiente de la sílice amorfa (Ludox).

Tabla 2.3 Propiedades Fisicoquímicas de LUDOX AS-40

Ion estabilizante	Amonio (NH ⁴⁺)
Carga eléctrica de la partícula	Negativa
Tamaño de la Partícula (nm)	13-14
Área específica (m ² /gr)	210-230
% peso de SiO ₂	40
SiO ₂ /NH ₃ (%peso)	120
pH a 25 °C	9.6
Viscosidad (Cp) a 25 °C	17
Gravedad Especifica a 25 °C	1.21

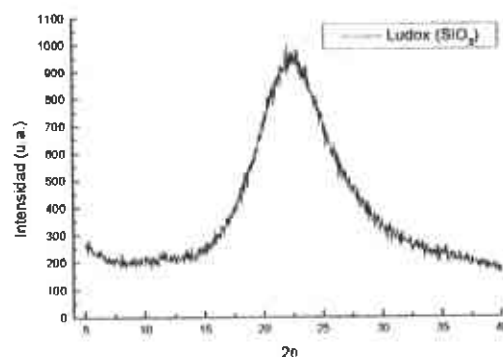


Figura 2.3 Difractograma de sílice amorfa (Ludox).

Por otra parte para la síntesis de membranas zeolíticas se utilizaron dos tipos de soportes tubulares, uno de ellos de α -alúmina de la empresa Inoceramic, Alemania, con tamaño de poro promedio de 200 nm, y el otro soporte es de acero inoxidable poroso de la empresa Mott, E.U., con un tamaño de poro promedio de 500 nm, las dimensiones de los soportes es de 7 mm de diámetro interior y 10 mm de diámetro exterior con una longitud de 50 mm de zona permeable para el caso del soporte de alúmina, y de 6.35 mm y 9.5 mm de diámetro interior y exterior respectivamente para el soporte de acero con una longitud permeable de 50 mm. En la Figura 2.2 se presentan los soportes descritos anteriormente.

Para la síntesis de membranas zeolíticas (silicalita) se utilizó LUDOX como fuente de sílice con las características descritas anteriormente en la sección de membranas de sílice, también se uso hidróxido de sodio (NaOH, Panreac) en hojuelas, con 97% de pureza, como agente mineralizante, Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, Aldrich) con 98%, como agente estructurante y agua desionizada.

La síntesis de las membranas zeolíticas se llevaron a cabo en autoclaves de acero inoxidable (marca Parr), provistos con vasos de teflon en el interior del autoclave. En la Figura 2.4 se presentan estos autoclaves con las diferentes partes que lo componen.



Figura 2.4 Autoclaves de acero inoxidable con recipientes de teflón.

Tabla 2.4. Gases utilizados para las pruebas de permeación de gases a través de membranas

Gas	Pureza	Impurezas	Proveedor	Uso
Helio (He)	99.999%	< 3 ppm H ₂ O	Air Liquid	gas de barrido en el cromatógrafo
		< 2 ppm O ₂ < 0.5 ppm CnHm	Praxair	
Nitrógeno (N ₂)	99.999%	< 3 ppm H ₂ O	Air Liquid	gas de arrastre del fluido permeado, Pruebas de separación.
		< 2 ppm O ₂ < 05 ppm CnHm	Praxair	
Argón (Ar)	99.999%	< 3 ppm H ₂ O	Air Liquid	gas de arrastre del fluido permeado
		< 2 ppm O ₂ < 0.5 ppm CnHm	Praxair	
Hidrógeno (H ₂)	99.999%	< 3 ppm H ₂ O	Air Liquid	Gas combustible para el detector FID, Permeación de gas
		< 2 ppm O ₂ < 0.5 ppm CnHm	Praxair	
Aire sintético	21±1%deO ₂	< 3 ppm H ₂ O < 0.5 ppm CnHm	Air-Liquid	comburente del detector FID.

	balance N ₂			
		< 3 ppm H ₂ O		
Hexafluoruro de Azufre (SF ₆)	99.999%	< 2 ppm O ₂ < 0.5 ppm CnHm	Air Liquid	gas de análisis para permeación a través de membrana
n- Butano	99.999%		Air Liquid	Separación de gas
i-Butano	99.999%		Air Liquid	Separación de gas
Gas Natural	83.5% CH ₄	7.5% C ₂ , 1.9% C ₃ 0.4% nC ₄ , 0.25% i-C ₄ , 0.13% n-C ₅ 0.11% i-C ₅ , 6.21% N ₂	Air Liquid	Separación de gas

2.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

2.2.1 Preparación de membranas de sílice

En este trabajo, se obtuvieron membranas de sílice microporosa mediante la reducción del tamaño de poro de los soportes de alúmina. Como se puede observar en la Figura 1.2 las diferentes formas de modificar los poros de un soporte, es decir que la preparación de las membranas consistió en rellenar los poros de los soportes de alúmina con partículas de sílice, de forma que los poros queden parcialmente bloqueados y esto permita hacer selectiva la membrana para ciertos gases (H₂, N₂), lo que lleva a modificar la permeación de los gases (flujos másicos) que pasan por la membrana.

La introducción de las partículas de sílice dentro los poros del soporte se hizo mediante la técnica de inmersión la cual consiste en sumergir el soporte de alúmina en la solución coloidal de sílice para que la solución penetre en los poros y las partículas de sílice se adhieran a las paredes de los poros y empiecen a bloquear parcialmente los poros. Posteriormente el soporte se extrae de la solución y se deja secar primero a la temperatura

ambiente y después se mete a la estufa para eliminar el agua a 90 o 100 °C durante 24 hrs finalmente se mete la membrana a calcinar a una temperatura de 800 °C durante 6 hrs con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y de esta forma evitar la formación de grietas. Después de la calcinación se pesan la membranas para determinar la ganancia en peso o la cantidad de sílice depositada sobre el soporte. El proceso anterior es repetido por varios ciclos (4-5) hasta observar que no haya una ganancia en peso considerable.

Antes de la preparación de membranas de sílice de 25 cm de longitud, se hizo un estudio previo de preparación de membranas de sílice, sobre soportes de 1 cm de longitud con el objetivo de determinar las condiciones experimentales de síntesis y posteriormente escalar estas condiciones experimentales en la preparación de membranas de 25 cm de longitud. En este estudio previo se analizaron diferentes variables tales como la concentración de la solución de sílice, el tiempo de inmersión del soporte dentro de la solución y el número de inmersiones.

2.2.2 Membranas en soportes de 25 cm de longitud

Aquí se usaron dos tipos de soportes en cuanto al tamaño de poro uno de ellos de 50 Å a la que llamaremos membrana tipo A y el otro de 2000 Å tipo B. El tamaño de poro mencionado anteriormente se refiere a la capa interna del tubo, como ya se describió en el capítulo anterior los soportes están formados de 4 capas de alúmina con diferente espesor y tamaño de poro promedio en cada una de estas capas.

Como se mencionó anteriormente, las membranas fueron sintetizadas mediante la infiltración de las partículas de sílice en los poros del soporte de alúmina por inmersión del soporte de alúmina en la solución de sílice, de alguna forma se puede decir que el fenómeno de depósito es a través de una microfiltración de la solución acuosa de sílice, es decir que las partículas de sílice son retenidas en el soporte y el agua es filtrada a través del soporte. Posteriormente a la microfiltración (depósito de partículas de sílice sobre el soporte de alúmina) se lava la membrana y se deja escurriendo durante una hora aproximadamente. Aquí el tiempo de

síntesis fue de 1 hr debido a que se utilizaron soportes mas grandes y como se discutió en el capítulo anterior el tiempo de impregnación es la variable mas importante, ya que el depósito de las partículas de sílice está en función de esta variable. Después del depósito de sílice se hace un tratamiento térmico con las siguientes características: primero se seca la membrana en una estufa por 24 hrs a 90 °C y luego se calcina a 800 °C durante 6 hrs, como se hizo para las membranas de 1 cm de longitud que se reportaron en el capítulo anterior.

2.2.3 Preparación de membranas zeolíticas

En este trabajo se sintetizaron membranas de silicalita sobre soportes tubulares, mediante la cristalización de geles secos (aluminosilicato + Bromuro de tetrapropil amonio, TPABr) en presencia de vapor de agua, es decir usando el método del gel seco (DGC, Dry Gel Converted o SAC, Steam agent Crystallization), el cual se distingue del método transporte en fase vapor (VPT, Vapor Phase Transport) debido a que en este ultimo se tiene un gel seco que no contiene el agente estructurante (TPABr) para el caso de zeolitas tipo MFI, el TPABr es mezclado con agua y posteriormente se convierte en vapor mediante calentamiento para que se lleve a cabo la síntesis de la zeolita mediante la reacción del gel seco (aluminosilicato) y el vapor (amina + agua).

2.2.4 Preparación del Gel

Se preparó un gel con la composición siguiente: 0.22 NaO: 10 SiO₂: 280 H₂O: 0.5 TPABr⁽²⁴⁾, utilizando como reactivos hidróxido de sodio(NaOH), Bromuro de Tetrapropil Amonio(TPABr), Sílica coloidal (Ludox AS-40) y Agua destilada. Inicialmente se adiciona el NaOH y el TPABr en el agua y se deja agitando hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente se adiciona la sílica coloidal lentamente para evitar la formación de grumos, manteniendo la agitación de la solución acuosa durante 1 h. Finalmente la solución obtenida se deja en reposo durante 24 hrs para obtener una solución transparente. El tamaño de partícula promedio de la solución coloidal fue de 30 nm, este fue medido mediante la Espectroscopia de correlación de fotones (Malvern Zetasizer 3000 HS).

2.2.5 Preparación de la Membrana

Para preparar la membrana, los soportes mencionados anteriormente fueron sumergidos en el gel durante 1 h para que las partículas de este penetraran en los poros del soporte, después se sacan los soportes del gel y se dejan escurrir durante 15 min, para posteriormente meterlos a una estufa durante 1 h a 90-100 °C, para eliminar el agua y así obtener el gel seco impregnado en el soporte. El procedimiento anterior se repite (p.ej. 4-5 veces para soportes de acero y 3 veces para el caso de alúmina) hasta alcanzar la saturación de los poros del soporte con el gel seco. Posteriormente el soporte impregnado con el gel seco se mete en un autoclave de acero inoxidable que está recubierto con un recipiente de teflón en donde se ponen 5 ml de agua aproximadamente para la generación de vapor durante la síntesis. Una vez que se tiene la membrana dentro del autoclave se mete a una estufa para llevar a cabo la síntesis, a 170 °C, durante un tiempo determinado de síntesis, para este trabajo los tiempos de síntesis fueron de 1, 5 y 8 días. Después de la síntesis se hacen mediciones de permeación de N₂, para observar la impermeabilidad de la membrana.

Las membranas sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica, para determinar la fase cristalina formada y la morfología de la membrana. También se hicieron pruebas de permeación de gases tanto para gases puros, (p.ej. N₂ y SF₆), y separación de mezclas de isómeros de butanos (p. ej. n-C₄, i-C₄), así como la separación de los componentes del gas natural.

Las membranas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro de la marca Rigaku/Max System, con un ángulo (2θ) de barrido desde 5° hasta 60° con una velocidad de barrido de 0.02 °/seg. La morfología de las membranas fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio JEOL JSM-6400. En las pruebas de permeación de gases individuales N₂, SF₆, se utiliza un módulo cilíndrico de acero inoxidable que junto con la membrana forman un módulo concéntrico, la membrana se ajusta dentro del módulo de acero utilizando juntas tóricas de silicona.

2.3 Evaluación de la permeabilidad de membranas

El esquema general del equipo de permeación de gases se presenta en la Figura 2.5 y consta de cuatro módulos principales que son un mezclador de gases, un módulo de membrana, el horno eléctrico y un cromatógrafo.

El mezclador de gases es de la marca Lenox Laser y se presenta en la Figura 2.6, cuenta con los accesorios siguientes: 3 manómetros que indican la presión de alimentación de los gases, y cada uno de estos manómetros está provisto de una válvula reguladora de presión, y estas válvulas reguladoras están colocadas en la línea de alimentación de gases hacia el mezclador de gases. El flujo de gas pasa a través de placas de orificio, donde el orificio de cada placa es de diferente tamaño y el flujo de gas depende de la presión de alimentación y del diámetro del orificio por lo que se tienen flujos de gas muy precisos aunque estos sean bajos (menores a 5 ml).

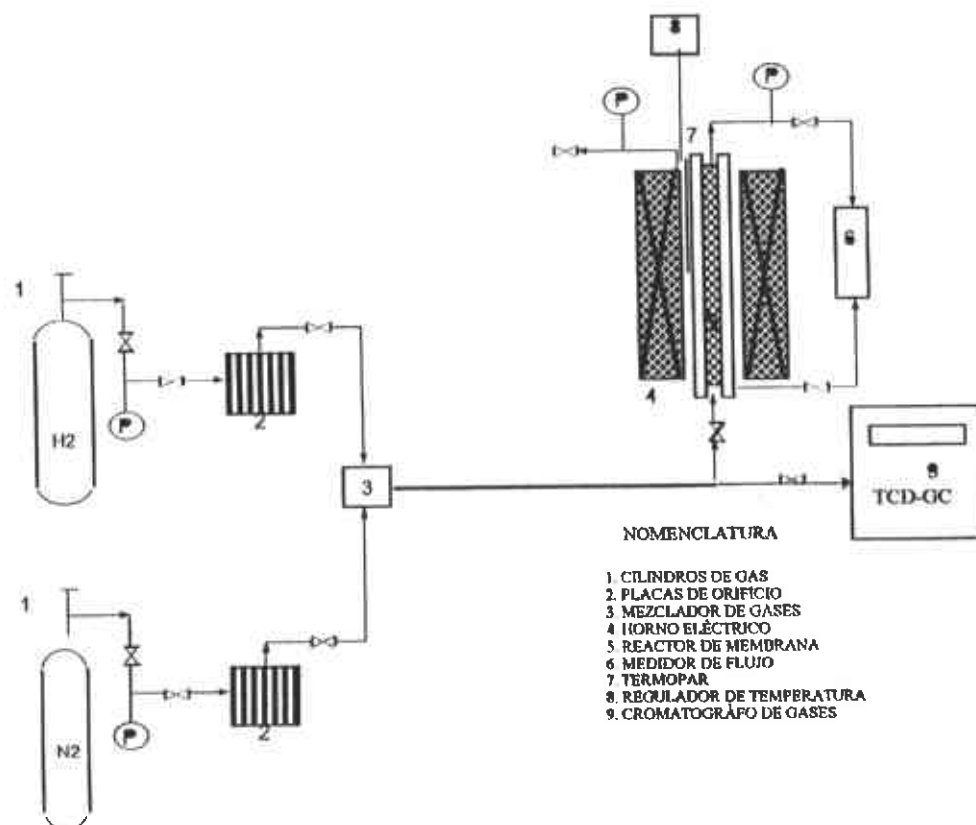


Figura 2.5 Sistema de permeación de gases

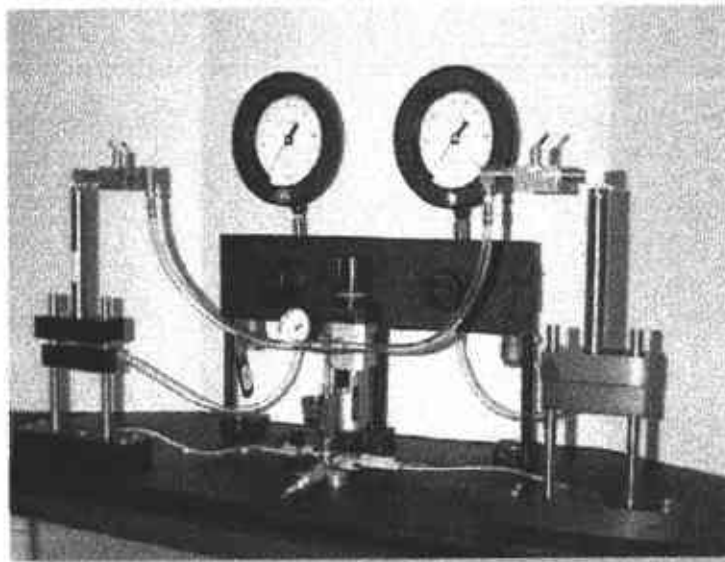


Figura 2.6 Mezclador de gases

El módulo de membrana se muestra en la Figura 2.7, este módulo es un tubo que puede ser de cuarzo o acero inoxidable que tiene dos capuchones en los extremos del tubo, con los cuales se sujeta la membrana formando un módulo concéntrico. Una vez formado el módulo de membrana este cuenta con dos líneas de entrada y dos líneas de salida, dos líneas están en la parte lateral del tubo y las otras dos están en los capuchones, por donde pasan los gases. Los cuales son medidos con un medidor de flujo digital. También el módulo de membrana cuenta con dos termopares uno funciona de referencia y hace contacto con la pared del tubo de cuarzo y el otro esta en el interior de la membrana para saber la temperatura en el interior del reactor, estos termopares están colocados a sus respectivos indicadores de temperatura y estos a su vez están conectados a un regulador de temperatura que también esta conectado con el horno eléctrico.

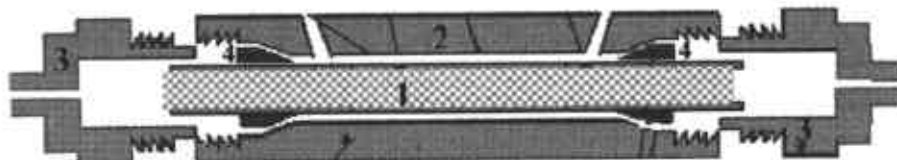


Figura 2.7 Módulo de membrana

Donde:

1. Membrana porosa
3 Capuchones de acero inoxidable o cuarzo

2. Tubo de acero inoxidable o cuarzo
4. Juntas o sellos de grafito o de teflón

El horno eléctrico fue fabricado en el Instituto Mexicano del Petróleo, utilizando tabique refractario y resistencias eléctricas, las cuales están incrustadas en el tabique refractario. El horno funciona con un voltaje de 220 volts y alcanza una temperatura máxima de 600 °C. Este horno está conectado a un regulador de temperatura con el cual se puede controlar la temperatura de operación.

Finalmente la identificación de los gases se hizo en un cromatografo que está conectado en línea para analizar los gases tanto a la entrada del reactor como a la salida. El cromatografo de gases es de la marca Varian 3700 con detector de conductividad térmica (TCD).

Para el caso de la evaluación de las membranas zeolíticas, el sistema de permeación es similar al descrito anteriormente con la diferencia de que se utilizan medidores de flujo en lugar de las placas de orificio, pero que de alguna forma el principio de funcionamiento y manejo son idénticos.

El módulo de membrana para la evaluación de las membranas zeolíticas, está formado por un tubo de acero inoxidable, y la membrana zeolítica. En este módulo la membrana se coloca dentro del tubo de acero inoxidable, utilizando juntas tóricas de silicona, quedando una línea de entrada de gas en el extremo del módulo. El caudal de gas es controlado con un medidor de flujo, y en el otro extremo del módulo se tiene un tapón y así forzar a que el gas pase a través de la membrana, formándose una diferencia de presión que es medida con un indicador de presión diferencial. La salida de gas está en la parte lateral del módulo y el flujo de gas se mide con un burbujimetro de jabón .

Para el caso de la separación de mezcla de butanos ($n\text{-C}_4$ y $i\text{-C}_4$), el módulo experimental tiene dos entradas y dos salidas, una entrada está en el extremo del módulo y es por donde se alimenta la corriente gaseosa, la otra entrada está en la parte lateral del módulo y por aquí se alimenta gas de barrido (N_2). Por otra parte una salida está en el otro extremo del módulo y es por donde sale el gas retenido y la otra salida está en la parte lateral y es por donde sale el gas permeado, tanto la salida de permeado y retenido están conectadas a un

cromatografo (CE Instruments GC 8000 con detector de flama (FID)), para realizar el análisis en línea. La columna cromatográfica es de soporte Paw con fase activa 27% SP-1700 tamaño de malla 80/100 y 29.5 ft de longitud. Para el caso de la separación de mezclas de butanos, también se utilizó un horno eléctrico para llevar a cabo el experimento a diferentes temperaturas.

2.4 Separación de Gas Natural

Para estos experimentos se utilizaron dos membranas, una sobre acero SSA y la otra sobre alúmina ALUB, las membranas fueron colocadas en un módulo de acero inoxidable y se sujetan con arandelas de silicona. El flujo de alimentación de gas natural fue de 50 ml/min y se hizo utilizando un controlador de flujo másico para gases (Brooks 5850) y esta corriente gaseosa es alimentada por el interior de la membrana y los gases permeados se obtienen por el exterior de la membrana, por donde pasa una corriente de 50 ml N₂ como gas de arrastre, el flujo permeado es analizado con un cromatografo de gases (CE Instruments GC 8000) el cual esta conectado directamente en línea tanto con la corriente de alimentación como con el flujo de gases permeado. La composición de gas natural utilizado es de 83.5% CH₄; 7.5% C₂H₆; 1.9% C₃H₈; 0.4% n-C₄H₁₀; 0.25% i-C₄H₁₀; 0.13% n-C₅H₁₂; 0.11 i-C₅H₁₂ y 6.21% N₂.

2.5 Densidad y Porosidad Aparente

La determinación de la densidad global y la porosidad aparente se hizo utilizando el principio de Arquímedes⁽⁶⁶⁾ el cual consiste en sumergir la membrana en agua, para que los poros de la membrana se saturen con el líquido y de acuerdo al volumen de agua adsorbido determinar la porosidad aparente y la densidad. Primeramente la membrana seca se coloca en un vaso de precipitados y posteriormente se pone en un desecador que esta provisto de dos válvulas una que esta conectada a una bomba de vacío, para extraer el aire que pudiera tener la membrana dentro de los poros, el vacío se hace durante una hora después se interrumpe y se toma el peso seco (Ws) de la membrana. La otra válvula del desecador esta conectada a una línea de agua con la cual se saturan los poros de la membrana y el peso de la membrana suspendida

en agua (W_i) se hace in situ en una balanza analítica, por último se saca la membrana del agua y se hace la medición del peso de la membrana saturada con agua (W_c). En la Figura 2.16 se presenta un esquema del experimento.

El cálculo de la densidad global y la porosidad aparente, se hace utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\rho = (W_s * \rho_{\text{agua}}) / (W_c - W_i) \quad (2.5)$$

$$Pa = [(W_c - W_s) / (W_c - W_i)] \times 100 \quad (2.6)$$

Donde :

ρ = Densidad

Pa = Porosidad aparente

W_s = Peso de la membrana seca antes de meterla en agua

W_i = Peso de la membrana suspendida en agua

W_c = Peso de la membrana saturada con agua

ρ_{agua} = densidad del agua a la temperatura del experimento

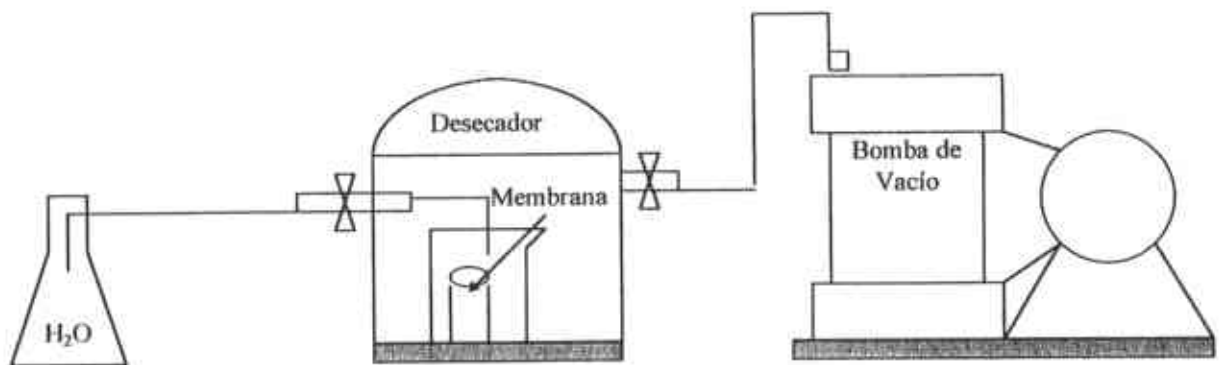


Figura 2.16 esquema del tratamiento de la membrana para la determinación de densidad global y porosidad aparente⁽⁶⁶⁾.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación de Membranas de Sílice de 1 cm de longitud

En las Tablas 3.1 a 3.4 se presentan los resultados obtenidos para las membranas de sílice, preparadas sobre soportes de alumina de 1 cm de longitud. En donde se tomaron en cuenta diferentes variables como son: concentración del gel, tiempo de inmersión y el número de depósitos, para observar la influencia de cada una de estas variables sobre el depósito de la sílice sobre el soporte.

Tabla 3.1 Preparación de membranas de sílice con un tiempo de inmersión de 5 minutos

Experimento §	Depósitos	Conc. SiO ₂ (% peso) *	Peso Inicial soporte (Al ₂ O ₃) (g)	Peso final soporte + SiO ₂ (g)	Ganancia en peso (SiO ₂) (mg)	mg SiO ₂ / g Al ₂ O ₃
5-3-5	3	5	2.2525	2.2617	9.2	4.1
5-3-6	3	6	2.2339	2.2520	18.1	8.1
5-3-7	3	7	2.2570	2.2793	22.3	9.9
5-3-8	3	8	2.2264	2.2508	24.4	11
5-3-9	3	9	2.1973	2.2238	26.5	12

* en solución acuosa

§ Tiempo-Inmersión-Concentración

Tabla 3.2. Preparación de membranas de sílice, con un tiempo de inmersión de 30 minutos

Experimento §	Depósitos	Conc. SiO ₂ (% peso) *	Peso Inicial soporte (Al ₂ O ₃) (g)	Peso final soporte + SiO ₂ (g)	Ganancia en peso (SiO ₂) (mg)	mg SiO ₂ / g Al ₂ O ₃
30-3-26	3	26	2.2525	2.3527	100	44.5
30-3-16	3	16	2.2339	2.3308	97	43.4
30-3-13	3	13	2.2570	2.3510	94	41.6
30-3-10	3	10	2.2264	2.3159	90	40.4
30-3-9	3	9	2.1973	2.2679	71	32.3

* en solución acuosa

§ Tiempo-Inmersión-Concentración

Tabla 3.3. Preparación de membranas de sílice, con un tiempo de inmersión de 5 minutos

Experimento §	Depósitos	Conc SiO ₂ (% peso) *	Peso inicial soporte (Al ₂ O ₃) (g)	Peso final soporte + SiO ₂ (g)	Ganancia en peso (SiO ₂)(mg)	mg SiO ₂ / g Al ₂ O ₃
5-5-5	5	5	2.2450	2.2603	15.3	6.8
5-5-6	5	6	2.2325	2.2543	21.8	9.8
5-5-7	5	7	2.2793	2.3058	26.5	11.6
5-5-8	5	8	2.2508	2.2827	31.9	14.2
5-5-9	5	9	2.2208	2.2546	33.8	15.2
5-5-26	5	26	2.6667	2.7083	41.6	15.6

* en solución acuosa

§ Tiempo-Inmersión-Concentración

Tabla 3.4. Preparación de membranas de sílice con un tiempo de inmersión de 30 minutos

Experimento §	Depósitos	Conc.SiO ₂ (% peso) *	Peso inicial soporte (Al ₂ O ₃) (g)	Peso final (gr) soporte + SiO ₂ (g)	Ganancia en peso (SiO ₂)(mg)	mg SiO ₂ / g Al ₂ O ₃
30-6-13	6	13	2.2570	2.3641	107.1	47.5
30-6-10	6	10	2.2264	2.3256	99.2	44.5
30-6-8	6	8	2.2793	2.3686	89.3	39.2
30-6-6	6	6	2.2508	2.3354	84.6	37.6
30-6-5	6	5	2.2208	2.2959	75.1	33.8

* en solución acuosa

§ Tiempo-Inmersión-Concentración

Por otra parte, en las Figuras 3.1 a 3.4 se presenta el comportamiento de la ganancia en peso o depósito de sílice sobre los soportes de alúmina en función de la concentración de la solución de sílice, el tiempo de inmersión y el número de ciclos de síntesis (depósitos).

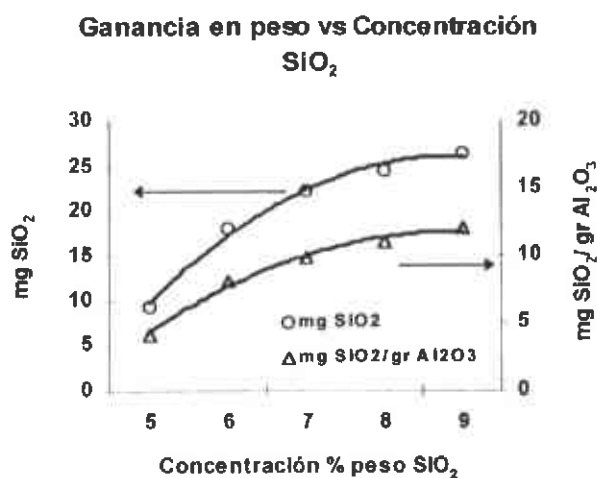


Figura 3.1 Membranas preparadas con 5 min y 3 depósitos

En la Figura 3.1 se presentan dos curvas, en donde los puntos sólidos representan la cantidad total de sílice depositada sobre el soporte de alúmina y los triángulos rellenos, representan la cantidad de sílice (mg) por cada g de Al₂O₃ (soporte). Estas membranas sintetizadas con un tiempo de inmersión de 5 minutos y 3 ciclos o síntesis. Las curvas presentan un comportamiento normal en el sentido de que a mayor concentración de sílice la cantidad depositada es mayor después de 3 ciclos, aunque la cantidad de sílice propiamente es baja, ya que esta en el rango de 4 a 13 mg de SiO₂ por cada g de Al₂O₃ por lo que la cantidad de sílice depositada no fue suficiente para bloquear o reducir el tamaño de poro del soporte.

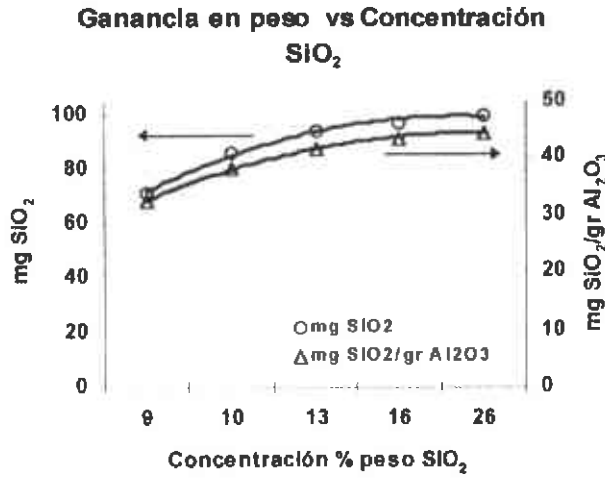


Figura 3.2 Membranas preparadas con 30 min y 3 depósitos

En la Figura 3.2 se ilustra el comportamiento de las membranas preparadas con un tiempo de inmersión de 30 minutos. En este caso, también se hicieron 3 ciclos o depósitos, y la concentración de sílice en solución fue mas alta. Aquí se puede observar que solo hay un cambio considerable entre 9 y 10 % peso de SiO₂ y a partir de 10 % peso, la cantidad de SiO₂ es prácticamente constante con una ganancia de alrededor de 40 mg de SiO₂ por gramo de alúmina, y la cantidad total de sílice depositada es del orden de 95 mg aproximadamente.

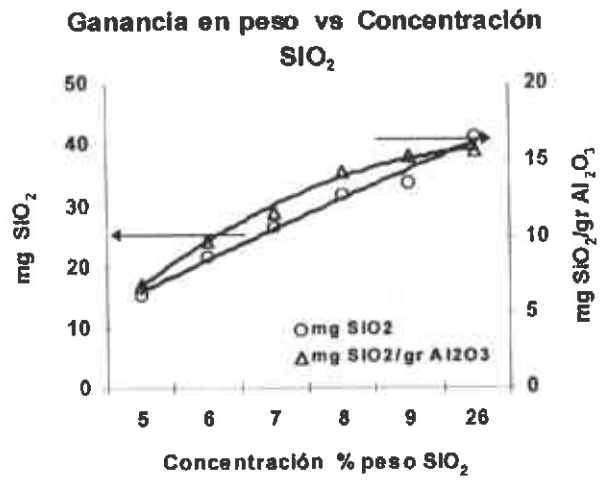


Figura 3.3 Membranas con 5 min y 5 depósitos

En la Figura 3.3 se muestra el comportamiento de las membranas de la Figura 3.2 y la diferencia ahora es que se aumento el número de ciclos de síntesis de 3 a 5, agregando un punto más a la gráfica, utilizando una concentración más alta (26 %peso de SiO_2). En esta gráfica se puede ver que la ganancia de sílice, es más alta como se esperaba después de 2 síntesis más, pero aun así la cantidad de SiO_2 es baja, del orden de 7 a 15 mg de SiO_2 por cada gramo de alúmina, a pesar de haber usado una concentración de 26 %peso SiO_2 .

Por último la Figura 3.4 presenta el comportamiento de la serie de membranas preparadas con 30 minutos de inmersión y en lugar de 3 ciclos, se hicieron 6 ciclos, para observar si seguía aumentando la cantidad de Sílice sobre el soporte, además de utilizar concentraciones de Sílice más bajas (5 a 13 %peso). En esta gráfica podemos observar que cuando se disminuye la concentración de sílice, también la cantidad de sílice es menor, pero aun así la cantidad depositada es considerable y esta en el intervalo de 32 a 45 mg de SiO_2 por cada gramo de Al_2O_3 , también se puede ver, que para el caso de las concentraciones del 10 y 13 % peso de SiO_2 , hay un ligero aumento del orden de 5 a 10 mg de SiO_2 , es decir que después de 3 ciclos de síntesis más, la ganancia de sílice es mínima por lo que se puede decir que los poros del soporte están prácticamente saturados después de 3 ciclos.

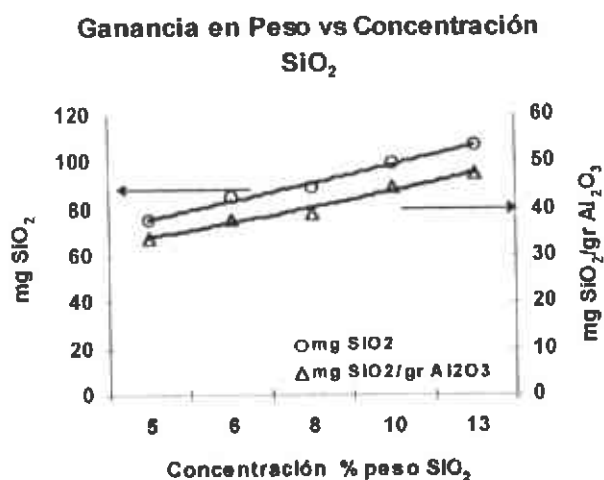


Figura 3.4 Membranas preparadas con 30 min y 6 depósitos

En este estudio previo de preparación de membranas de 1 cm de longitud, se pudo identificar que la preparación de las membranas depende principalmente de tres variables que son concentración de la solución de sílice, el número de síntesis (depósitos) y el tiempo de contacto entre el soporte y la solución de sílice. Siendo esta última variable la más importante, ya que como se discutió anteriormente aún a concentraciones altas ($> 15\%$ peso SiO_2) la cantidad de sílice depositada es casi constante, por otra parte, también se observó que si se aumenta el número de ciclos de síntesis no se logra depositar una cantidad adicional de sílice que sea considerable después de 3 ciclos. Estos resultados permitieron preparar membranas de 25 cm de longitud.

3.2 Preparación de Membranas de Sílice de 25 cm de longitud

Primeramente se presentan los resultados de preparación de las membranas de sílice porosas, siguiendo la metodología experimental mencionada anteriormente, el depósito de las partículas de sílice sobre los soportes cilíndricos de alúmina, se hizo solo por la parte exterior para la membrana tipo A (Tamaño de poro de 50 \AA) y por ambos lados para la membrana tipo B (Tamaño de poro de 2000 \AA), y como se mencionó anteriormente las partículas de sílice tienen un tamaño promedio de 130 a 140 \AA por lo que las partículas de sílice de esta dimensión no penetrarían por los poros del interior del soporte A. Por otra parte, el soporte B tiene poros de 2000 \AA , por el lado interior, por lo que estas partículas sí alcanzan a penetrar por la entrada de los poros aunque el depósito de sílice por la parte interior será mínima.

Tabla 3.5 Efecto del número de impregnaciones, sobre la incorporación de sílice en la parte exterior del soporte de alúmina.

Depósitos	Peso de membrana soporte + SiO ₂ (g)	Peso de sílice Acumulado (g)	mg SiO ₂ /g Al ₂ O ₃ acumulado
0	28.7743	0	0
1	31.1744	2.3697	82.4
2	31.2168	2.4121	83.9
3	31.2538	2.4491	85.2
4	31.2686	2.4639	85.7
5	31.3081	2.5034	87.1
6	31.3651	2.5604	89.1

Tabla 3.6. Efecto del número de impregnaciones sobre la incorporación de sílice sobre la parte interior y exterior del soporte de alúmina

Depósitos	Peso de membrana soporte + SiO ₂ (g)	Peso de sílice Acumulado (g)	mg SiO ₂ /g Al ₂ O ₃ acumulado
0	28.2270	0	0
1	30.1301	1.9031	67.4
2	30.8083	2.5813	91.5
3	31.4210	3.1940	113.2
4	31.4690	3.2420	114.9
5	31.5512	3.3242	117.8
6	31.5661	3.3391	118.3

En la Figura 3.5 se presenta el comportamiento de la ganancia en peso de SiO₂ con respecto al soporte de Al₂O₃. En esta gráfica se puede observar que para el caso de la membrana A la tendencia de deposición de sílice es casi una línea recta lo que indica que después de la primera impregnación de sílice la ganancia en peso es mínima ya que en la primera síntesis la cantidad de sílice es de 82 mg por cada g de Al₂O₃ y posteriormente va aumentando

ligeramente, aunque después de 6 depósitos solo alcanza un valor de 89 mg SiO₂ / g Al₂O₃ es decir 7 mg SiO₂ /g Al₂O₃ que prácticamente es despreciable comparado a los 82 mg de la primera impregnación. Por lo que respecta a la membrana B se puede ver que efectivamente sus poros son más grandes por la parte interior de la membrana, por lo que la ganancia en peso de SiO₂ en la primera impregnación es de 67 mg y esta es menor que en la membrana A que fue de 82 mg de sílice, esto permite que el relleno de los poros se lleve de forma más gradual y no en una sola inmersión como lo fue en la membrana A. En esta gráfica también se observa que durante los primeros 3 depósitos hay una ganancia de sílice considerable después de cada depósito y posteriormente a partir del 4to depósito, la cantidad de sílice es casi constante en las ultimas 3 etapas, ya que solo se logran depositar 5 mg de sílice.

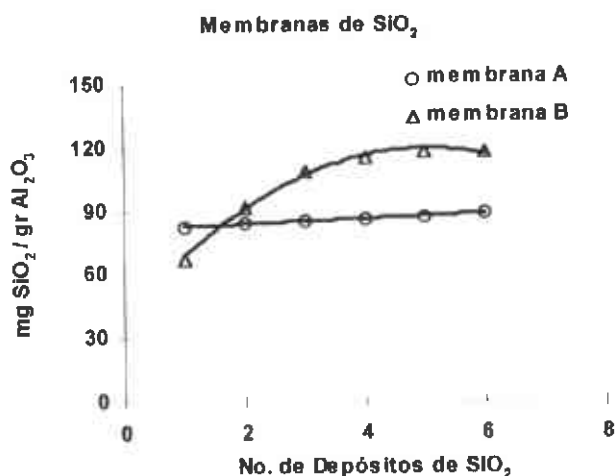


Figura 3.5. Ganancia en peso de sílice en función del número de depósitos.

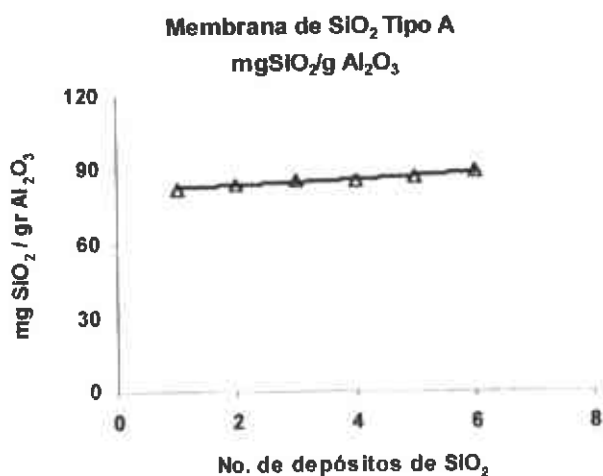


Figura 3.6 Ganancia en peso acumulada después de 6 depósitos

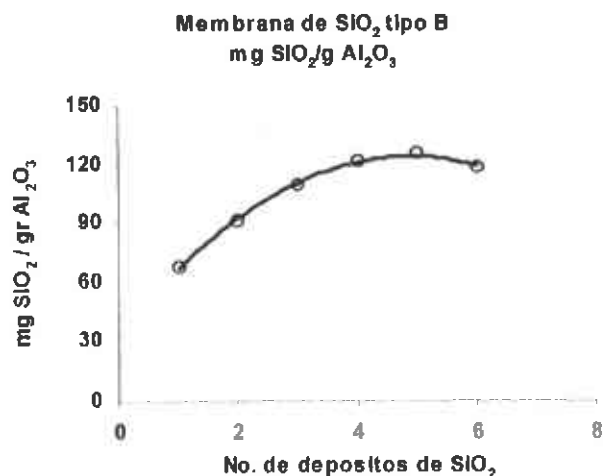


Figura 3.7. Ganancia en peso acumulada después de 6 depósitos.

En las Figuras 3.6 y 3.7 se presenta el mismo comportamiento pero en forma individual y con diferente escala en donde se puede observar mejor que la tendencia de la ganancia en peso acumulada es decir que después de cada impregnación de sílice siempre hay una ganancia en peso aunque esta sea mínima como lo fue para la membrana A y para las últimas etapas de la membrana B.

Cabe mencionar que aunque las membranas presentan diferente comportamiento en cuanto al relleno de los poros con la de sílice. La diferencia en la cantidad de sílice depositada sobre los soportes utilizados no es muy grande, ya que para la membrana tipo A se depositaron 2.6 g y para la membrana del tipo B se obtuvieron 3.3 g, siendo la diferencia de 0.7 g de sílice.

3.3 Preparación de Membranas Zeolíticas

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados correspondientes a la preparación de membranas de silicalita. También en la Figura 3.8 se presenta la trayectoria de como la membrana se va haciendo impermeable conforme se aumenta el número de síntesis de zeolita. En la gráfica la escala de las ordenadas esta invertida es decir que cuando aumenta la cantidad de zeolita la permeación de nitrógeno va disminuyendo, además el ultimo valor de 1×10^{-11} es supuesto ya que experimentalmente no se observo permeación de nitrógeno. Quizá si se hubiese utilizado un gas de tamaño molecular más pequeño (p. ej. He o H₂) si se hubiera observado permeación de gas pero esta hubiera sido muy baja del orden de 10^{-11} mol/m²-Pa.seg, que prácticamente es despreciable. Generalmente para obtener una membrana impermeable, se necesitan 3 síntesis para soportes de alúmina y 5 síntesis para soportes de acero. Finalmente cuando se tiene una membrana impermeable es debido a la presencia de compuestos orgánicos, por lo que la membrana se mete a calcinar en un horno a 440 °C durante 8 hrs con una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min, para eliminar el material orgánico (TPABr) en exceso y dejar los poros zeolíticos abiertos.

Tabla 3.7 Ganancia en peso y permeabilidad de gases en membranas zeolíticas

Membrana	TS	Pm g	Pm (1) mg/g	P(1) 10 ⁻⁶	Pm (2) mg/g	P(2) 10 ⁻⁸	Pm(3) mg/g	P(3) 10 ⁻⁸	Pm(4) mg/g	P(4) 10 ⁻⁹
SSA	5,8,5,5	18.30	13.41	6	15.26	1.9	19.12	0.098	20.51	I
SSB*	1,1,1,1, 5	18.58	13.13	2.8	17.08	0.42	19.15	1.40	20.62	3.49
SSC	5,8,5,5	17.22	9.06	0.75	15.17	1.8	16.76	0.26	19.78	I
SSD	3,5,5,5	17.33	12.19	2	17.21	5.6	20.47	1.64	22.48	I
SSE	5,5,5,5	18.58	12.26	0.032	15.67	4.9	18.60	0.32	20.88	I
ALUA	1,1,1	9.74	19.03	0.5	22.94	6.3	28.04	I	-	-
ALUB	5,5,5	9.64	18.26	1.9	27.33	7.4	31.4	I	-	-

TS = Tiempo de Síntesis (días) P = Permeación (moles/m²-Pa-seg) Pm = Peso de Membrana (mg/g)
 I = Impermeable * 5^{ta} síntesis: 21.67 mg y 8.73×10^{-10} moles/m²-Pa-seg.

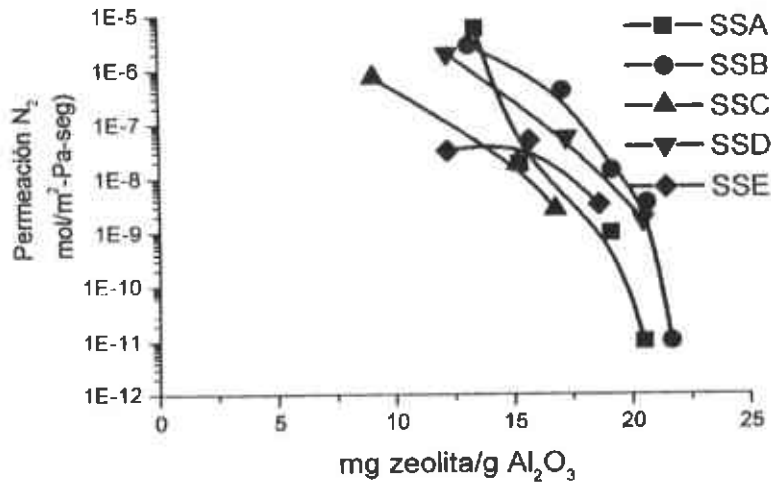


Figura 3.8 comportamiento de la permeación de gas en función de la cantidad de zeolita

3.4 Caracterización

3.4.1 Membranas de Sílice

3.4.1.1 Propiedades Estructurales

Las membranas fueron caracterizadas por difracción de rayos X para identificar la fase cristalina de la membrana, primeramente se hizo difracción directamente sobre ésta, y como se podrá observar en la Figura 3.9, solo aparecen los picos correspondientes a α -Al₂O₃, es decir los que corresponden al soporte, pero también se puede observar un pequeño pico ancho en $2\theta = 23^\circ$, el cual se puede asociar con la presencia de SiO₂. Para comprobarlo y saber si la sílice cristaliza con el tratamiento térmico, se hizo un experimento en donde se tomó una muestra de ludox (SiO₂ coloidal) la cual fue calcinada, siguiendo el tratamiento térmico al que fueron sometidas las membranas; y el resultado se presenta en la Figura 3.10. En esta figura se puede ver que la sílice siempre es amorfa, a pesar de que se calcinó a 800°C, y quizá lo más relevante es que el pico es un poco más estrecho cuando la sílice se seca a 90°C y se calcina a 800°C, en comparación al caso cuando se seca a temperatura ambiente (25°C) aproximadamente.

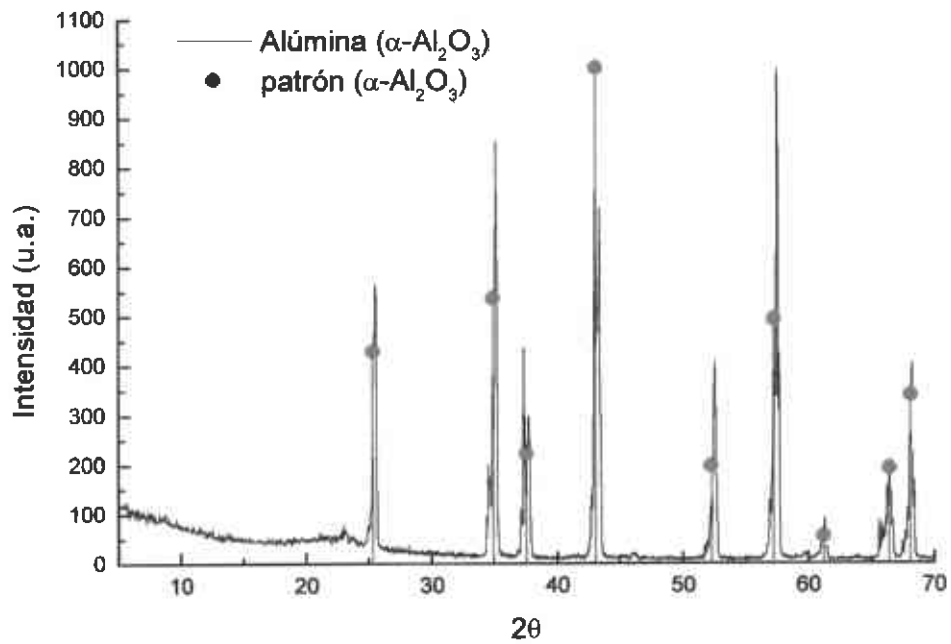


Figura 3.9 Difractograma del soporte tubular y el patrón de alúmina

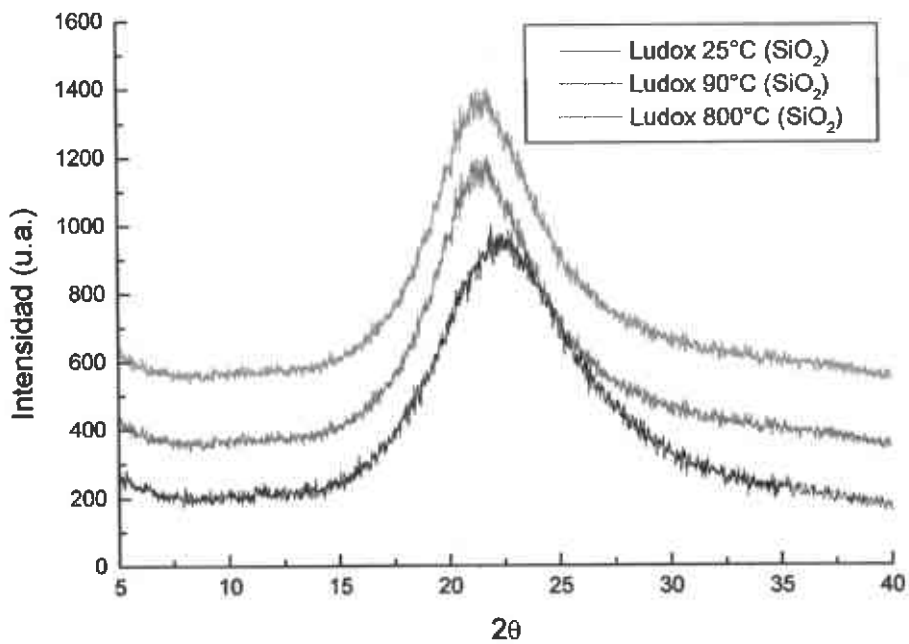


Figura 3.10. Difractogramas correspondiente a la sílice, T = 25°C secado a temperatura ambiente, T = 90°C secado en estufa, T = 800°C temperatura de calcinación

3.4.1.2 Propiedades Superficiales

El análisis por microscopía electrónica de barrido de esta misma serie de prototipos de membranas permite observar que los prototipos M1 y M5 presentan mejor morfología superficial. En las Figuras 3.11 y 3.12 se muestran cortes transversales de estas membranas y se observa una distribución de partículas de sílice más uniforme, formando una capa homogénea de un mismo espesor sobre la superficie exterior e interior del soporte cilíndrico, el espesor es de 250 a 300 μm , aproximadamente.

En la Figura 3.13 se puede observar que las partículas de sílice inicialmente se introducen en los poros del soporte cerámico y posteriormente forman películas sobre la superficie del mismo. Los prototipos mencionados anteriormente presentan una morfología superficial consistente en una distribución de partículas de sílice más uniforme, formando una capa sobre la superficie exterior del soporte cilíndrico, aunque también se puede ver que hay formación de grietas sobre la superficie del soporte para otros prototipos. Ver Figura 3.14. Cabe mencionar que una vez formada la película no se aprecian partículas dispersas sobre el soporte, por lo que no se observa una morfología individual de las partículas de sílice.

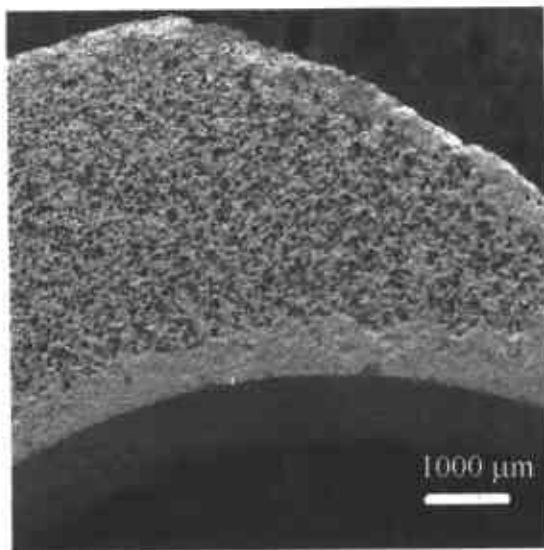


Figura 3.11. Corte transversal de Membrana de sílice M1

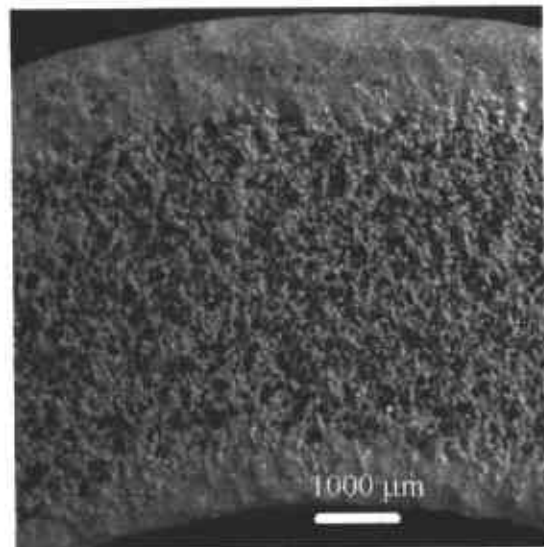


Figura 3.12. Corte transversal de membrana de sílice M5

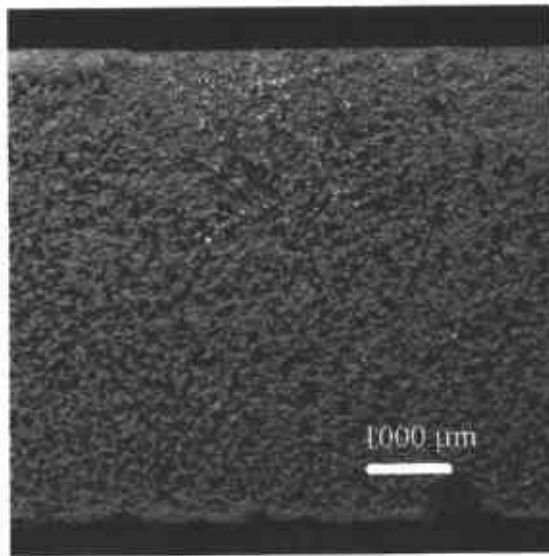


Figura 3.13. Corte Frontal de Membrana de sílice M5

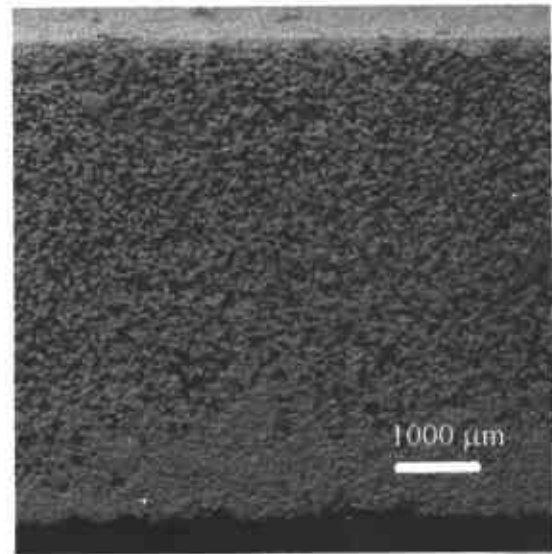


Figura 3.14. Membrana de sílice M5

3.4.1.3 Propiedades Texturales

Se hicieron mediciones de adsorción de nitrógeno (método BET) para determinar el tamaño promedio de poro (D_p), el volumen promedio de poro (V_p) y el área específica (S) de las membranas, con el objeto de caracterizar estos materiales y determinar los cambios de estas propiedades cuando se depositan partículas de sílice sobre el soporte. En la Tabla 3.8 se presentan los resultados correspondientes a las membranas reportadas en la Tabla 3.1. También se ilustra la variación de las propiedades texturales en función de la concentración de la solución de sílice y se reportan en la Figura 3.15 En esta, se gráfica la concentración de sílice (%peso) contra el tamaño de poro promedio y este último también se gráfica en función del volumen de poro promedio y del área específica, y se presenta en la Figura 3.16. Como era de esperarse cuando hay mayor cantidad de sílice, el tamaño de poro promedio disminuye, para este caso hasta un valor de 45 Å aproximadamente. Por lo tanto, el volumen de poro promedio también es menor como se ve en la Figura 3.17, esto indica que a menor tamaño de poro promedio, el volumen del poro también es menor. Aunque como los soportes utilizados son asimétricos, hay una diversidad de tamaños de poro promedio y por lo tanto la penetración de la sílice a lo largo del soporte no es homogénea, pero a pesar de la

heterogeneidad de los poros, se logró el objetivo de ir disminuyendo el tamaño de poro y de incrementar así el área específica, de acuerdo a los valores reportados en la Tabla 3.2. Cabe mencionar que se partió de un soporte que inicialmente tiene 2000 Å (0.2µm) de tamaño de poro promedio, por lo que se puede ver que la reducción del poro para las diferentes membranas esta en el intervalo de 16 a 44 veces.

Tabla 3.8 Condiciones de preparación de membranas selectivas, (tiempo de inmersión = 30 min, para un total de 3 inmersiones).

Experimento §	Conc. SiO ₂ * (% peso)	SiO ₂ mg	mg SiO ₂ /g Al ₂ O ₃	Dp Å	Vp cm ³ /g 10 ⁻⁴	S m ² /g
0-0-0	0	0	0	2000	3	0.19
30-3-26	26	100	45	45	24	2.1
30-3-16	16	97	43	120	160	5.4
30-3-13	13	94	42	103	56	2.2
30-3-10	10	90	40	83	81	3.9
30-3-9	9	71	32	84	98	4.5

* en solución acuosa

§ Tiempo-inmersión-Concentración

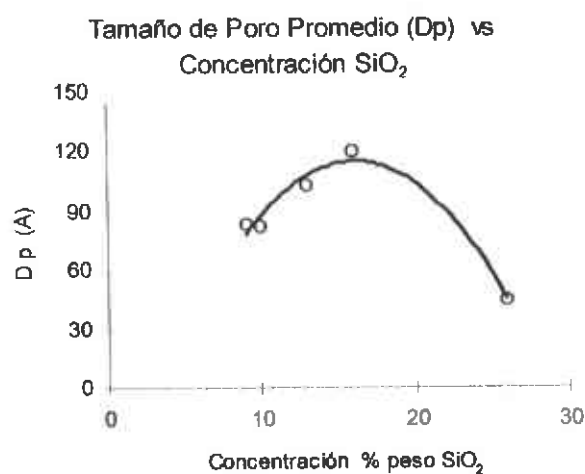


Figura 3.15. variación del tamaño de poro promedio en función de la concentración de SiO₂

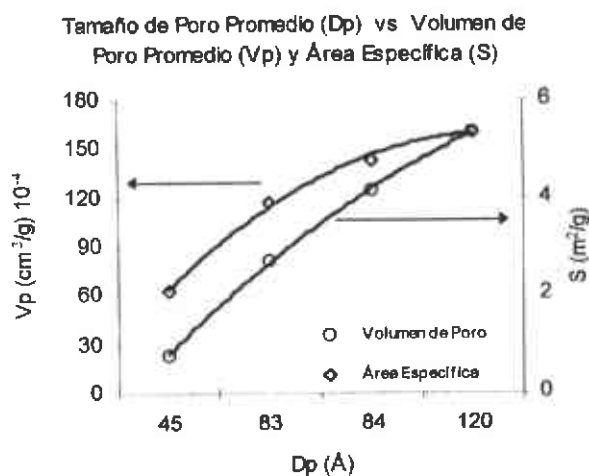


Figura 3.16. Variación del volumen de poro promedio (Vp) y el área específica (S) en función del tamaño de poro promedio (Dp).

Por otra parte, se hicieron las mismas determinaciones para la serie de membranas reportadas en la Tabla 3.2. En los resultados correspondientes a esta serie de membranas lo más sobresaliente es que para el caso del prototipo de membrana con el menor tamaño de poro promedio del orden de 67 Å, aproximadamente, con una área específica de 26 m²/g. Aunque es importante señalar que los mejores resultados se obtienen para las soluciones de sílice con una concentración de 10 y 13 % peso SiO₂. En las Figuras 3.17 y 3.18 se ilustra el comportamiento de esta serie de membranas, donde también se puede observar que cuando el tamaño de poro promedio es menor, tanto el volumen como el área específica son menores, de acuerdo a la Figura 3.18.

Tabla 3.9 Condiciones de reparación de membranas selectivas (tiempo de inmersión = 30 min, para un total de 6 inmersiones).

Experimento §	Conc. SiO ₂ * % peso	SiO ₂ mg	mg SiO ₂ /g Al ₂ O ₃	Dp Å	Vp cm ³ /g 10 ⁻³	S m ² /g
30-6-13	13	107.1	47.5	98	12.9	5.3
30-6-10	10	99.2	44.5	104	44.2	26.3
30-6-8	8	89.3	39.2	105	14.7	5.6
30-6-6	6	84.6	37.6	83	15.0	6.0
30-6-5	5	75.1	33.8	59	1.7	0.9

§ Tiempo-inmersión-Concentración

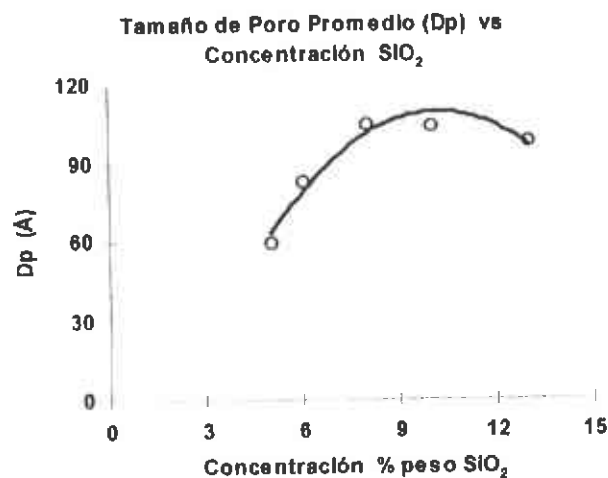


Figura 3.17. Variación del tamaño de poro promedio (dp) en función de la concentración de SiO₂

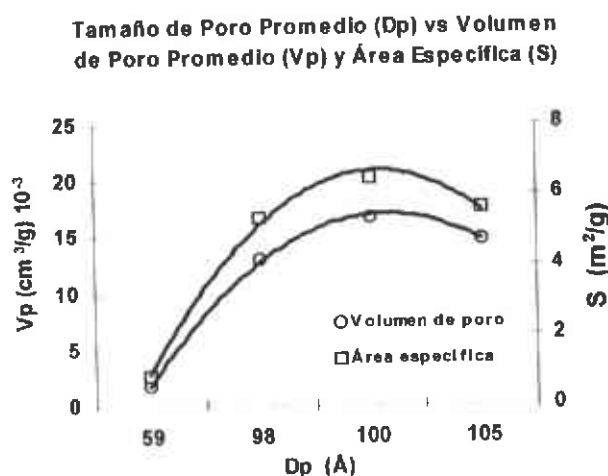


Figura 3.18. Variación del volumen de poro promedio (Vp) y el área específica (S) en función del tamaño de poro promedio (Dp)

En la Tabla 3.10 se presentan los resultados obtenidos para la serie de membranas que fueron preparadas mediante 30 min. de inmersión. El comportamiento de estas se ilustra en las Figuras 3.19 y 3.20, en donde se grafica la ganancia en peso de sílice y el tamaño de poro promedio contra la densidad y la porosidad aparente, respectivamente. En estas gráficas se observa que hay un incremento de la densidad cuando se depositan las partículas de sílice, aunque éste casi es constante para todas las membranas preparadas, con un valor de 2.8 g/cm³ en promedio, debido a que la cantidad de sílice varía poco en el intervalo de 70 a 97

mg. Por otra parte, se observa un mayor efecto en la porosidad aparente, en donde hay una reducción considerable del valor porcentual de la porosidad, ya que el soporte inicial sin ningún depósito de sílice, tiene 73 % de porosidad, pero cuando se deposita la sílice la porosidad disminuye hasta un valor de 24 % en promedio de la porosidad .

Tabla 3.10. Condiciones de preparación de membranas selectivas, (tiempo de inmersión = 30 min. y un total de 3 inmersiones).

Experimento	Conc. de SiO ₂	Peso (SiO ₂)	mg SiO ₂ / g Al ₂ O ₃	ρ	Porosidad
§	% peso	mg		g/cm ³	aparente (%)
0-0-0*	0	0	0	2.4	73
30-3-26	26	100	44.5	2.5	33
30-3-16	16	97	43.4	2.8	25
30-3-13	13	94	41.6	2.8	24
30-3-10	10	90	40.4	2.8	22
30-3-9	9	71	32.3	2.8	22

* Membrana sin SiO₂

§ Tiempo-Inmersión-Concentración

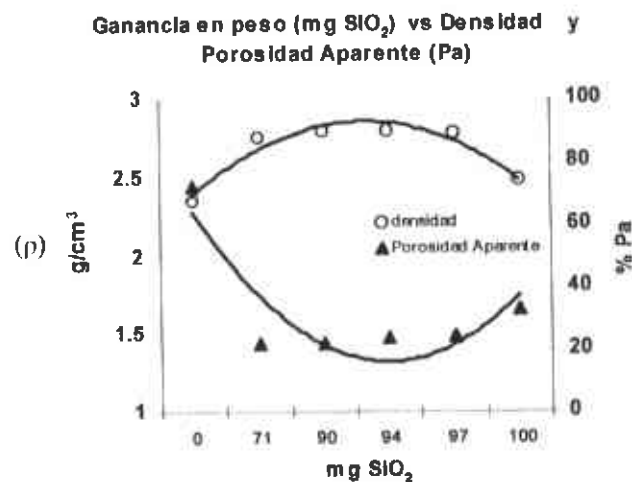


Figura 3.19. Variación de la densidad (ρ) y la porosidad aparente (Pa) en función de la cantidad de SiO₂ depositada sobre la membrana.

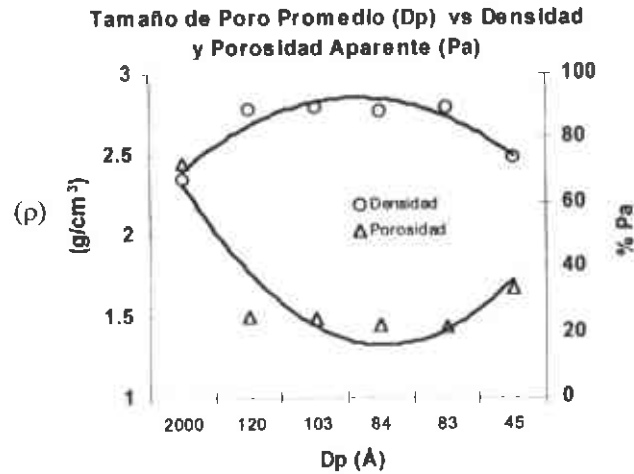


Figura 3.20. Variación de la densidad (ρ) y la porosidad aparente (Pa) en función del tamaño de poro promedio (Dp).

Los resultados anteriores muestran que se obtuvieron membranas mesoporosas de acuerdo a los tamaños de poro reportados y debido al aumento de la densidad y disminución de la porosidad, como consecuencia de la adición de partículas de sílice que se incorporan en el soporte de alúmina durante la inmersión del soporte en la solución de sílice coloidal y de su posterior tratamiento térmico.

La porosidad aparente es importante, porque permite predecir la reducción del tamaño de poro, y esto tiene relación con la permeación selectiva de los gases y, de alguna forma, la porosidad está relacionada con la densidad, en el sentido de que un material con mayor densidad es menos poroso o sus poros son más pequeños y, viceversa, un material menos denso es altamente poroso y con poros grandes.

3.5 Permeación de gases

La permeación de gases se utiliza tanto como una técnica de caracterización para membranas porosas, como en procesos de separación de mezclas binarias o de un número mayor de componentes, tal es como hidrocarburos y gas natural. En el primer caso, mediante permeaciones individuales de gases puros tales como helio, hidrógeno, nitrógeno, hexafluoruro de azufre, n-butano, hexano, etc., y conociendo el tamaño de las moléculas de

gas, se puede predecir el tamaño de los poros, así como de la calidad de una membrana en el sentido de que se pueden identificar defectos formados en las membranas, tales como grietas.

En el segundo caso mediante la permeación de gases se pueden separar selectivamente a las moléculas o compuestos contenidos en mezclas, de acuerdo a las características fisicoquímicas y texturales de las membranas.

A continuación se presentan las fórmulas para determinar la permeación de gas a través de medios porosos, así como la selectividad de los componentes después de la separación de una mezcla:

$$P = \frac{Q \times F_1}{A_p \times \Delta P \times F_2} \quad (3.1)$$

donde :

P = Permeación del Gas ($\text{mol/m}^2\text{-Pa-seg}$)

Q = Caudal o flujo de gas permeado (ml/min)

A_p = Área total de permeación de la membrana (m^2)

ΔP = Diferencia de presión (Pa)

F_1 = Factor de corrección por presión y temperatura

F_2 = Factor de conversión de unidades 1.344×10^7 para obtener ($\text{mol/m}^2\text{-Pa-seg}$)

$$S = \frac{P_A}{P_B} \quad (3.2)$$

Donde:

S = Selectividad de la membrana para el componente A con respecto del componente B

P_A = Permeación del componente A

P_B = Permeación del componente B

3.6 Separación de Mezcla de gases (H₂-N₂)

Los gases de salida del módulo de separación (membrana) se analizan mediante un cromatógrafo de gases, donde, la calibración del cromatógrafo se realizó, mediante el análisis de diferentes mezclas de H₂-N₂, N₂-n-C₄-i-C₄), cuya composición fue establecida con los medidores de flujo. El cálculo de la Concentración se hizo con la ecuación siguiente:

$$C_i = F_{Ri} \times A_i \quad (3.3)$$

Donde:

C_i = Concentración del componente y en los gases analizados

F_{Ri} = Factor de respuesta del componente i

A_i = Área integrada del pico del componente i

Posteriormente, la concentración de los gases de salida, permiten determinar la permeación de cada uno de los componentes de la mezcla, así como su selectividad, mediante las ecuaciones siguientes:

$$P_i = \frac{C_i \times Q}{A_p \times \Delta P_{\log i}} \quad (3.4)$$

siendo

$$\Delta P_{\log i} = \frac{P_{int} - P_{ext}}{\ln(P_{int}/P_{ext})} \quad (3.5)$$

Donde:

C_i = Concentración del componente i en la corriente de salida de la membrana (% vol)

Q = caudal de gas de la salida de la membrana

ΔP_{log i} = Diferencia de presión parcial media logarítmica para el componente i entre los lados de la membrana.

A_p = Área permeable de la membrana.

La corriente de entrada se analizó en cada una de las series de los experimentos, mediante el cromatografo de gases afin de conocer la concentración de cada uno de los gases de la alimentación; esto permitio calcular el balance de materia de cada uno de los componente de la mezcla, utilizando la ecuación siguiente:

$$\text{Balance} = \frac{(C_{i, \text{ent.int.}} \times Q_{\text{ent.int.}}) + (C_{i, \text{ent.ext.}} \times Q_{\text{ent.ext.}})}{(C_{i, \text{sal.int.}} \times Q_{\text{sal.int.}}) + (C_{i, \text{sal.ext.}} \times Q_{\text{sal.ext.}})} \quad (3.6)$$

Donde:

$Q_{\text{ent.int.}}$ = Caudal de alimentación al interior de la membrana (mol/seg.)

$Q_{\text{ent.ext.}}$ = Caudal de alimentación al exterior de la membrana (mol/seg.)

$Q_{\text{sal.int.}}$ = Caudal de salida al interior de la membrana (mol/seg.)

$C_{i, \text{ent.int.}}$ = Concentración del componente i en la alimentación (% vol)

$C_{i, \text{sal.int.}}$ = Concentración del componente y en la corriente de salida del interior de la membrana (% vol)

$C_{i, \text{ent.ext.}}$ = Concentración del componente y en la corriente de entrada al exterior de la membrana (% vol)

3.6.1 Permeación de gases en membranas de SiO_2

3.6.1.2 Membrana tipo A

3.6.1.2.1 Efecto del número de depósitos

Las Figuras 3.21 y 3.22 presentan el comportamiento de permeación de nitrógeno para la membrana tipo A, en donde se puede ver que al incrementar el número de depósitos de 3 a 6, la permeación de gas disminuye, a pesar de que la ganancia en peso de la sílice no es considerable entre la 3ª y la 6ª impregnación, es decir del orden de 4 mg $\text{SiO}_2/\text{g Al}_2\text{O}_3$; esto indica que durante las tres primeras impregnaciones las partículas de sílice se depositan dentro de los poros del soporte pero después de la 3ª inmersión la sílice se deposita tanto sobre los granos del soporte (Al_2O_3), como sobre las partículas de sílice depositadas

previamente durante las primeras 3 impregnaciones, formando así una capa uniforme sobre la superficie del soporte. esta capa es la que provoca la impermeabilidad al nitrógeno o bien la selectividad de permeación de moléculas con diámetro más pequeño que la molécula de nitrógeno.

3.6.1.2.2 Efecto del flujo de gas

También se estudió el efecto del flujo de gas y como se puede ver en las Figuras 3.21 y 3.22, cuando se aumenta el flujo de gas, la permeación se favorece solo para el caso de las membranas con 3 depósitos. Sin embargo, cuando se aumenta el número de depósitos a 6, la permeación también se incrementa, si el flujo de gases es mayor, pero el incremento de esta permeación de gas es pequeño, por lo que no hay una gran variación en la permeación de gas dentro del intervalo entre 40 y 140 ml /min. Para el caso de las membranas con 3 depósitos, la permeación se favorece debido a dos factores principales el primero se origina por la presencia de un gran número de poros entre las partículas de sílice, lo cual permite el paso del nitrógeno y cuando se aumenta el flujo de gas se forma un gradiente de concentración que provoca la permeación de gas. En el caso de las membranas con 6 impregnaciones, la fuerza motriz que provoca la permeación de gas sigue siendo el gradiente de concentración, debido a que la permeación de gas es mayor cuando se aumenta el flujo, aunque en este caso el efecto del gradiente de concentración sobre la permeación de gas es menor porque ahora se tiene una membrana más densa, lo que hace que disminuya el efecto del gradiente de concentración y sea el gradiente de presión que se forma entre ambos lados de la membrana que son el interior (alimentación de gas) y el exterior (permeación de gas), la fuerza motriz para llevar a cabo la permeación de gas.

3.6.1.2.3 Efecto del gradiente de presión

En las Figuras 3.23 y 3.24 se ilustra el comportamiento de permeación de gas en función del gradiente de presión formado en la membrana, al igual que en la discusión anterior se hace una comparación entre las membranas de acuerdo al número de impregnaciones con SiO₂.

Como se menciona anteriormente el gradiente de presión es mayor conforme se aumenta el flujo de gas, donde este depende de la presión de alimentación, para este estudio se hizo una comparación cuando los gases fueron alimentados a 15 y 20 psi de presión respectivamente sobre la presión atmosférica, por lo que se puede observar que el comportamiento de la permeación es muy parecido al presentado en las Figuras 3.21 y 3.22. La diferencia que se puede ver es que cuando se tienen membranas más densas la permeación de gas aumenta proporcionalmente con el gradiente de presión a valores menores a 10 KPa, y cuando se tienen valores mayores, la permeación de gas no cambia significativamente, aunque tiende a disminuir. Por lo que se puede decir que la permeación de gas se favorece a gradientes de presión bajos.

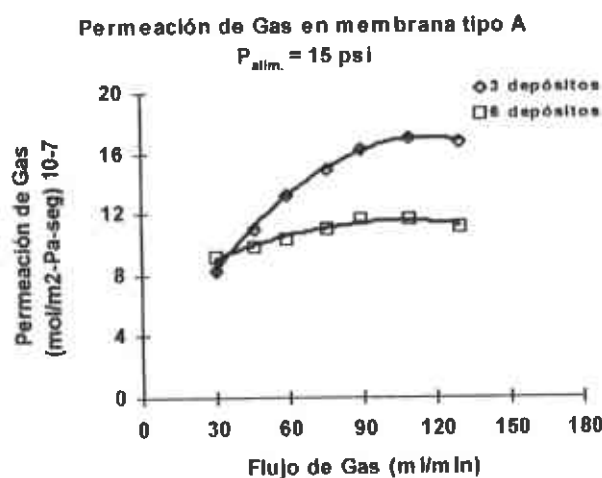


Figura 3.21. Comportamiento de la permeación de gas en función del número de depósitos de SiO_2 sobre la membrana tipo A

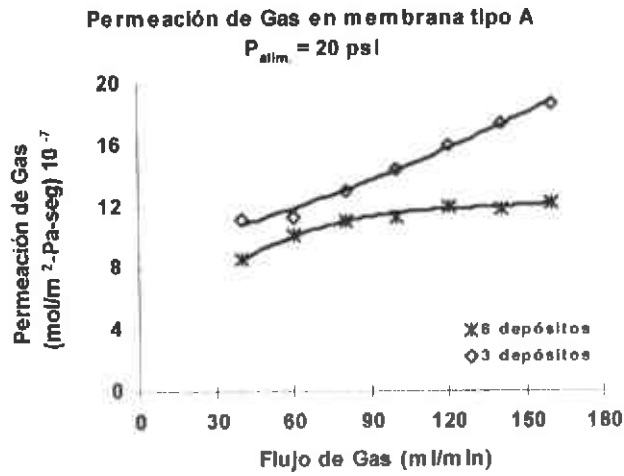


Figura 3.22. Comportamiento de la permeación de gas en función del número de depósitos de SiO₂ sobre la membrana tipo A

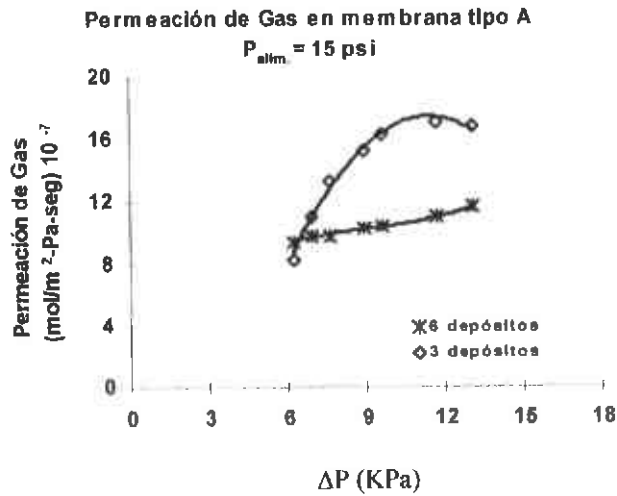


Figura 3.23. Comportamiento de la permeación de gas en función del número de depósitos de SiO₂ sobre la membrana tipo A

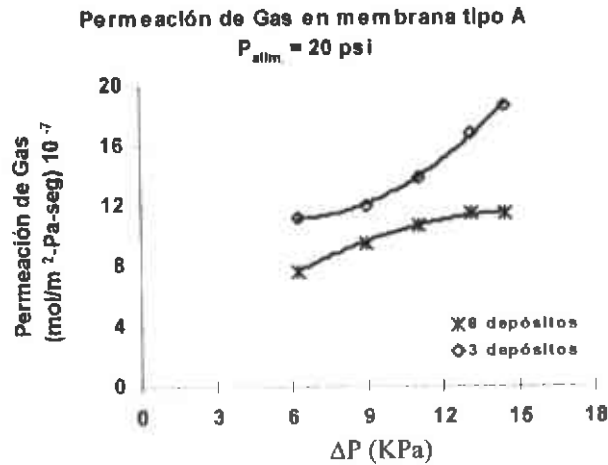


Figura 3.24. Comportamiento de la permeación de gas en función del número de depósitos de SiO_2 sobre la membrana tipo A

3.6.1.3 Membrana tipo B

3.6.1.3.1 Efecto del número de depósitos

Igual que para la membrana tipo A, también se hicieron los mismos experimentos para la membrana tipo B, es decir que se hicieron pruebas de permeación de nitrógeno para membranas con 3 y con 6 depósitos de SiO_2 , para observar el comportamiento de la permeación de gas y la calidad de las membranas.

Esta membrana presentó un comportamiento diferente al de la membrana A, en cuanto a la permeación de gases ya que como se discutió anteriormente, cuando se aumenta la cantidad de sílice sobre el soporte se obtienen membranas más densas, por lo tanto la permeación de gas debe disminuir como se reportó para la membrana A. Sin embargo para el caso de la membrana B sucedió lo contrario es decir que a mayor número de depósitos y por lo tanto mayor cantidad de sílice la permeación de gas fue más grande cuando el gas fue alimentado a 15 psi de presión. Por otra parte cuando el gas fue alimentado a 20 psi de presión, la permeación es menor cuando se tienen 6 depósitos de sílice que cuando solo se tienen 3 como sucedió con la membrana A, pero cuando el flujo de gas es mayor de 120 ml/min la permeación es mayor en la membrana con 6 impregnaciones. Esto se discute a continuación.

3.6.1.3.2 Efecto del flujo de gas

Por otra parte se puede ver en la Figura 3.25 que al aumentar el flujo de gas, la permeación de gas es mayor. Sin embargo en la Figura 3.26 se observa que para el caso de la membrana con 3 depósitos la permeación disminuye cuando se aumenta el flujo de gas y para la membrana de 6 depósitos la permeación aumenta proporcionalmente con el flujo de gas.

3.6.1.3.3 Efecto del gradiente de presión

El mismo efecto se observa cuando se mide la permeación de gas en función de los gradientes de presión formados en la membrana, cuando se tienen gradientes de presión grandes la permeación de gas es mayor (Figura 3.25), pero en la Figura 3.26 podemos ver que para el caso de membranas con 3 impregnaciones de SiO_2 , se tienen gradientes de presión bajos y la permeación de gas es mayor.

De acuerdo a la discusiones anteriores sobre la membrana tipo B, y a las gráficas mostradas parecería que hay una contradicción entre los resultados y las condiciones experimentales si se comparan con la membrana tipo A. Sin embargo, no hay tal contradicción, ya que se trata de una membrana con defectos, que se forman por el exceso de sílice sobre la superficie de la membrana debido al mayor número de depósitos, por lo que para este tipo de membranas se recomienda hacer solo 3 depósitos para obtener una buena membrana, ya que al aumentar el número de impregnaciones y por lo tanto la cantidad de sílice solo se provoca que se formen defectos tales como grietas que son factibles de formación cuando se tienen capas gruesas debido a la falta de adherencia con el soporte.

Tomando en cuenta solo los resultados de la membrana con 3 impregnaciones se observa, que estos están de acuerdo con los resultados obtenidos para la membrana tipo A, en el sentido de que la permeación se favorece cuando se tienen gradientes de presión bajos y flujos de gas relativamente altos. Es posible que durante las pruebas de permeación de gas en membranas con 3 depósitos se hayan formado las grietas debido a los gradientes de

presión formados y por lo tanto aunque se aumento el número de depósitos de sílice estos no fueron capaces de rellenar estas grietas, por lo que la difusión de gas en membranas con 6 impregnaciones fue mediante difusión de flujo viscoso donde no hay separación debido a que el gas se difundio mas por las grietas, que por los poros formados entre las partículas de sílice.

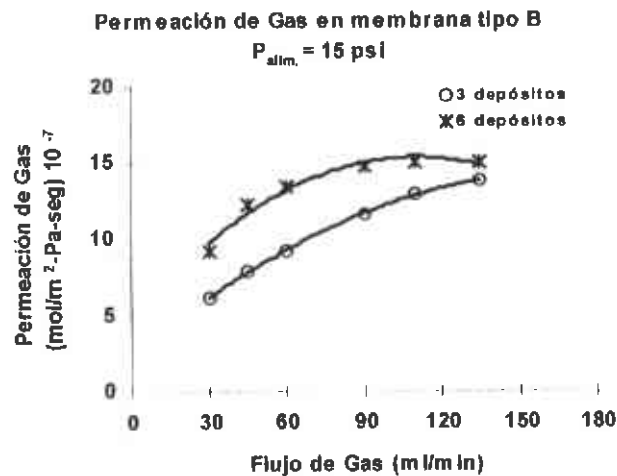


Figura 3.25. Permeación de gas en función del número de depósitos.

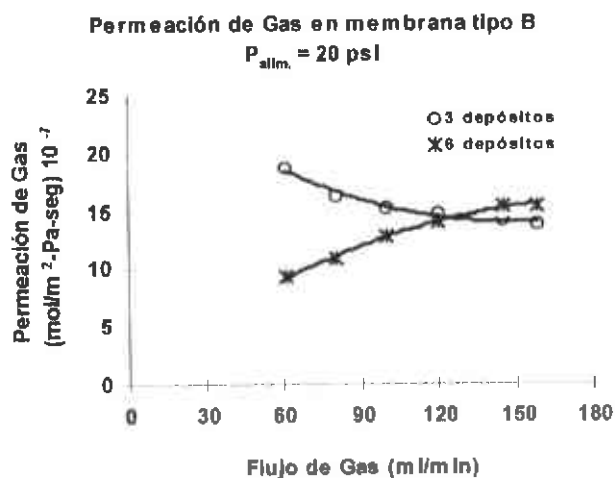


Figura 3.26. Permeación de gas en función del número de depósitos.

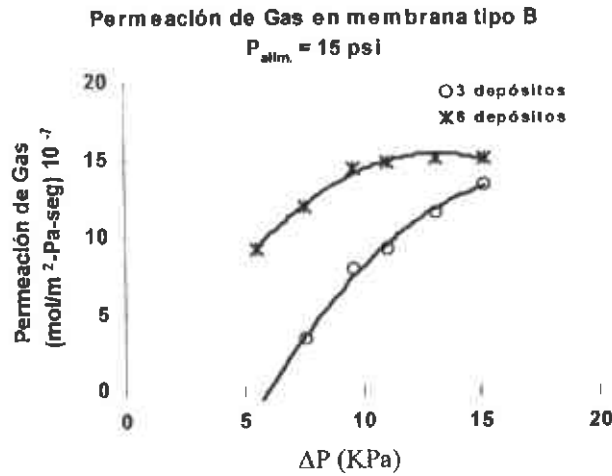


Figura 3.27. Permeación de gas en función del número de depósitos y la caída de presión.

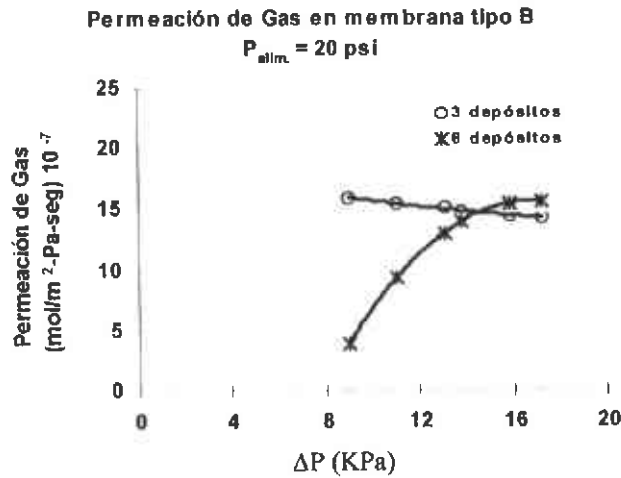


Figura 3.28 Permeación de gas en función del número de depósitos y la caída de presión.

3.7 Efecto del tipo de soporte

En las Figuras 3.29 a 3.32 se hace una comparación del comportamiento de permeación de gas entre las membranas A y B, donde la membrana A tiene 6 depósitos y la membrana B tiene solo 3 depósitos. Esta comparación nos indica de forma cualitativa la selectividad de las membranas.

Nuevamente como se ha venido observando en las discusiones anteriores la permeación de gas aumenta proporcionalmente cuando se aumenta el flujo de gas, aunque cabe mencionar que arriba de 100 ml/min la permeación se mantiene sin cambio para la membrana tipo A a 15 psi de presión de alimentación y para la membrana B después de 140 ml/min tiende a estabilizarse en el experimento hecho con 20 psi de presión de alimentación.

Lo más importante de esta discusión es hacer notar que las membranas sintetizadas en soportes de 2000 Å son más selectivas que las preparadas en soportes de 50 Å, es decir que se obtienen membranas más densas con soportes de 2000 Å por lo que la permeación de nitrógeno es menor y por lo tanto este tipo de membranas serán impermeables a moléculas más grandes que las de nitrógeno y más permeables a moléculas menores a N₂. Es decir que de acuerdo a las Figuras 3.31 y 3.32 la membrana tipo B es más selectiva que la membrana tipo A al paso de moléculas más pequeñas que el N₂. La selectividad cualitativa de la membrana B sobre la membrana A esta en el intervalo de 1.4 a 2.7 para un intervalo de caída de presión de 8 a 13 Kpa, esto se comprueba más adelante con los experimentos de separación de H₂/N₂.

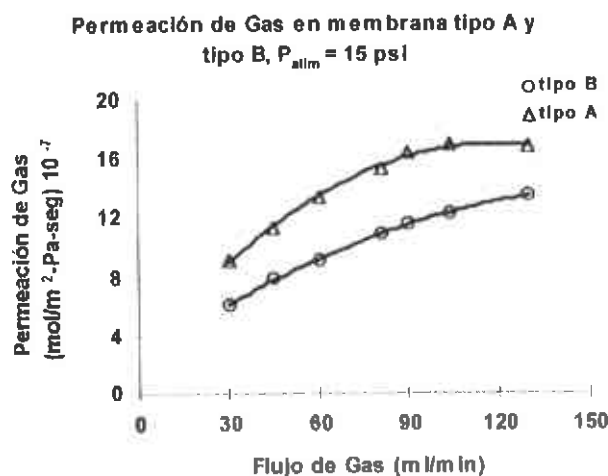


Figura 3.29. Permeación de gas en membrana de sílice tipo A y B.

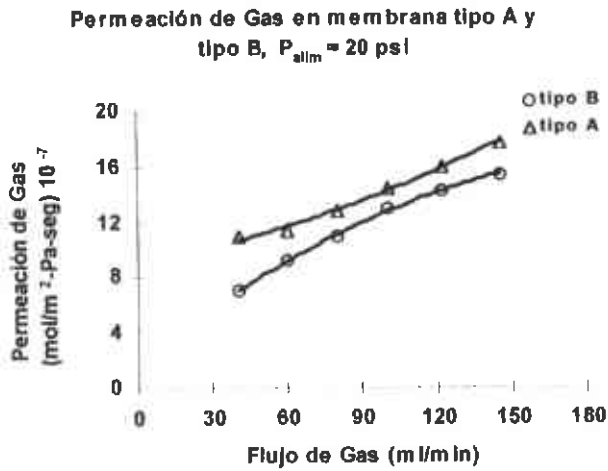


Figura 3.30. Permeación de gas en membrana de silice tipo A y B, con $P_{alim} = 20$ psi

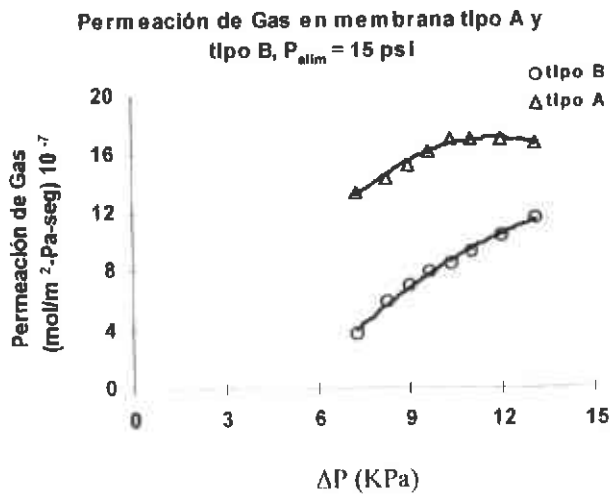


Figura 3.31 Permeación de gas en membrana de silice tipo A y B, en función de la caída de presión

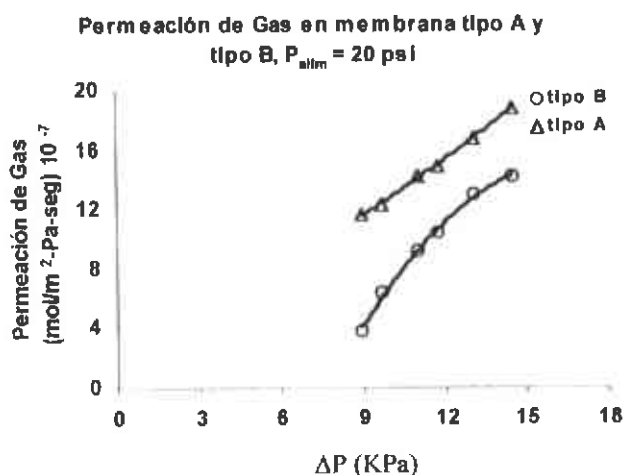


Figura 3.32 Permeación de gas en membrana de sílice tipo A y B, en función de la caída de presión

3.8 Separación de gases en membrana tipo A

Las membranas de sílice preparadas, también se utilizaron para la separación de gases, en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, los experimentos se realizaron a 25 psi de presión de alimentación y se estudiaron dos variables el flujo de gas y la diferencia de presión. La mezcla de alimentación siempre fue de 50% vol. de H_2 y 50% vol. N_2 .

3.8.1 Efecto del flujo de gas de alimentación

En la Figura 3.33 se presenta las permeaciones de H_2 y N_2 en función del flujo de gas donde se observa que la permeación de hidrógeno se ve favorecida con el aumento del flujo de alimentación, además de ser muy alta la permeación de H_2 , del orden de 10 a 15×10^{-7} mol/m²·Pa·seg. Por el contrario en el caso del nitrógeno la permeación de mantiene casi constante en el orden de 5×10^{-7} mol/m²·Pa·seg, este valor es menor que el de H_2 , esto indica que la membrana tipo A es más selectiva al paso del hidrógeno que del nitrógeno y por dos razones principalmente. La primera es que el hidrógeno tiene un tamaño molecular más bajo que el nitrógeno y la segunda es que también es menos pesado. Estas características hacen

que la trayectoria libre media del H_2 sea mayor que la del N_2 , por lo que en este caso la difusión de gas a través de la membrana es controlada por el gas más ligero.

Por otra parte aunque la permeación de H_2 es mucho mayor que la del N_2 , la selectividad entre estos gases que fue determinada mediante la relación entre sus respectivas permeaciones, no alcanza el valor teórico de separación del mecanismo de difusión Knudsen que es de 3.74, este valor resulta de la raíz cuadrada de la relación de pesos moleculares de los gases. En la Figura 3.34, se gráfica la selectividad de separación contra el flujo de gas y se puede ver que la selectividad se mantiene casi constante con un ligero aumento pero la relación de selectividad de separación no llega a alcanzar un valor de 3, cuando se tienen 80 ml/min de flujo de alimentación.

3.8.2 Efecto de la diferencia de presión

De acuerdo a resultados previos, para el caso de los experimentos hechos con caída de presión se decidió trabajar con diferencias de presión bajas, para observar si se favorece la permeación de gas así como su selectividad de separación. En la Figura 3.35 se presenta el comportamiento de la permeación de H_2 y N_2 en donde nuevamente vemos que la permeación de hidrógeno es mucho mayor que la del N_2 y que también la permeación aumenta cuando la diferencia de presión es mayor, también se puede ver que la permeación de H_2 se mantiene en el mismo orden de magnitud que en el experimento con flujo de alimentación, no así la permeación de N_2 donde a diferencias de presiones bajas la permeación disminuye y esto permite aumentar la selectividad de separación, por lo que se confirma que la difusión de gas es controlada por el gas más ligero que en este caso es el hidrógeno. En la Figura 3.36 se presenta la trayectoria de la selectividad en función de la diferencia de presión y vemos que la selectividad de separación disminuye cuando la diferencia de presión es grande, pero aún así la selectividad de separación es del orden de 4.5 el cual es más grande que el valor teórico de la difusión Knudsen. Por lo que cuando se trabaja con diferencias de presión menores a 10 KPa la separación de gases es controlada por el mecanismo de difusión tipo Knudsen.

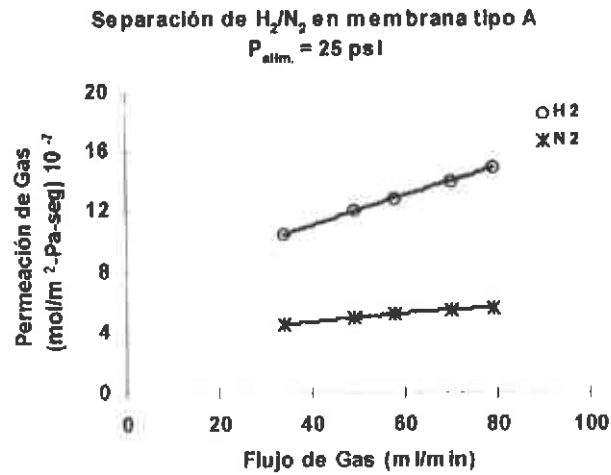


Figura 3.33. Separación de gases en membrana de sílice tipo A.

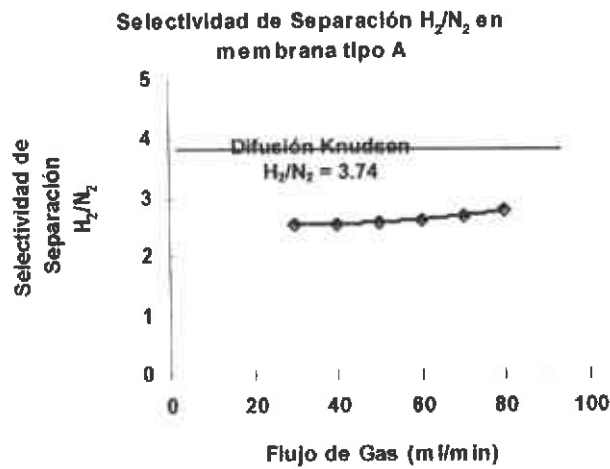


Figura 3.34. Selectividad de separación de gases en membrana tipo A.

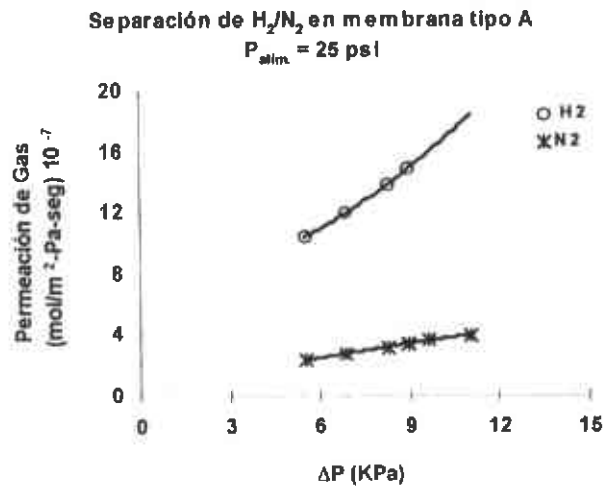


Figura 3.35. Separación de gases en membrana de sílice tipo A.

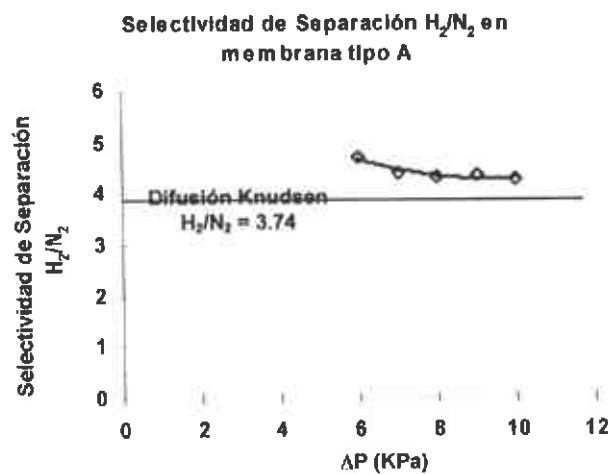


Figura 3.36. Selectividad de Separación en Membrana de sílice tipo A.

3.9 Separación de H₂/N₂ en membrana tipo B

La serie de experimentos de separación de H₂-N₂ que se hicieron en la membrana tipo A, también se hicieron en la membrana tipo B con 6 impregnaciones de sílice, solo que aquí se hicieron con dos diferentes presiones de alimentación las cuales fueron de 20 y 25 psi.

Primeramente se presentan las gráficas (Figuras 3.37 y 3.38) correspondientes al flujo de gas de alimentación en donde la permeación tanto del hidrógeno como del nitrógeno aumentan con el flujo de alimentación, pero que la permeación de H_2 es mayor, tanto cuando se alimenta el gas a 20 psi, como cuando se tiene una presión de alimentación de 25 psi, a pesar de que la membrana es más selectiva al paso de hidrógeno que de nitrógeno el factor de separación es bajo del orden de 1.6 en promedio para una presión de alimentación de 20 psi y del orden de 1 a 1.5 para 25 psi de presión de alimentación como se ilustra en la Figura 3.39. Aquí se puede observar que la selectividad en ambos experimentos está muy por debajo del valor de Knudsen que es de 3.74. Esto indica que la difusión de los gases se debe a la cantidad de gas (difusión en volumen o flujo viscoso) más que a la velocidad de las moléculas gaseosas involucradas en el sistema.

Por otra parte en los experimentos (Figuras 3.40 y 3.41) con diferencia de presión como variable, también se presenta el mismo comportamiento de la permeación de gas, es decir que cuando la diferencia de presión es mayor, la permeación de los gases aumenta tanto para 20 psi como a 25 psi de presión de alimentación de los gases, aunque para estos experimentos la selectividad de separación es mayor con respecto a los experimentos anteriores, cuando se utiliza una presión de alimentación de 25 psi la selectividad aumenta ligeramente hasta 2 y para el caso del experimento a 20 psi de presión de alimentación si se puede ver una mejora considerable en la selectividad (Figura 3.42) a diferencias de presión bajas en el intervalo de 5 a 8 KPa, en donde la selectividad es 4.5 y va disminuyendo hasta llegar a 3 en el intervalo de diferencia de presión mencionado anteriormente. Estos resultados nos indican que con presión de alimentación baja y diferencias de presión bajas, la difusión del gas es gobernada por el gas más ligero en este caso el hidrógeno ya que tiene una trayectoria libre media más alta que el nitrógeno y por lo tanto se favorece la difusión a través de la membrana, por otra parte cuando se tiene una presión mayor, también se aumenta la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana y esto es originado por la cantidad de gas con lo cual aquí es el volumen del gas el que conduce la difusión a través de la membrana. Es decir que aunque hay separación entre las moléculas de H_2 y N_2 , esta es limitada por la cantidad de nitrógeno en la mezcla debido a que hay una saturación de gas en

el sistema que aumenta la competencia entre ambas moléculas. También la baja selectividad se puede deber a que la membrana tiene defectos (grietas, macroporos) y que el hidrógeno difunda por los poros y el nitrógeno difunda a través de los defectos de la membrana por lo que no hay una separación selectiva eficiente.

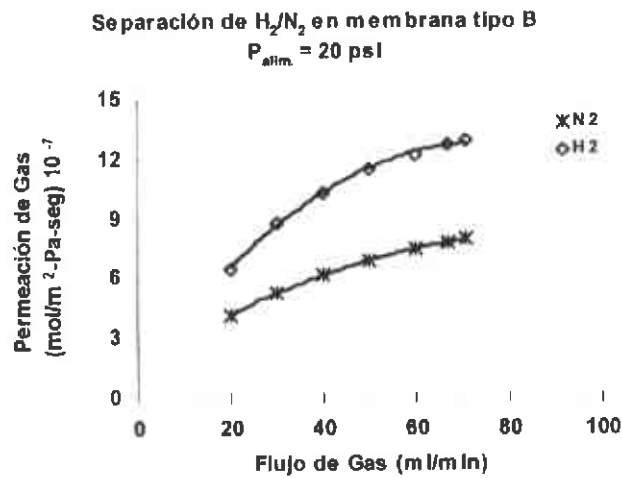


Figura 3.37. Separación de gases en membrana de sílice tipo B.

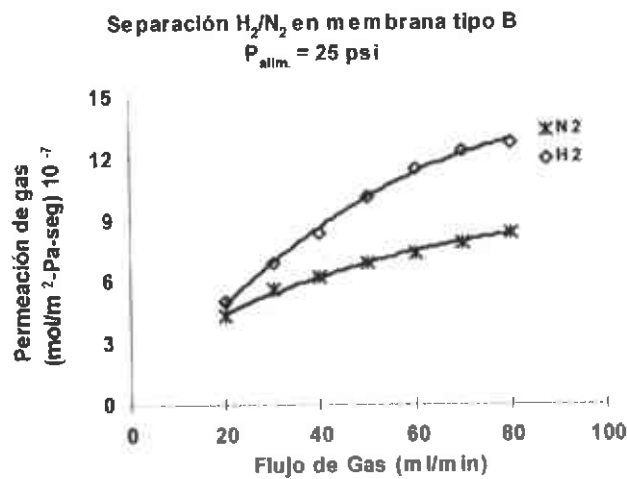


Figura 3.38. Separación de gases en membrana de sílice tipo B.

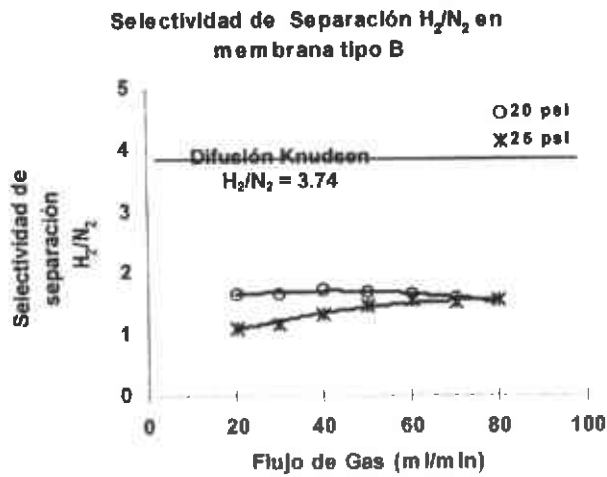


Figura 3.39. Selectividad de separación de gases en membrana tipo B

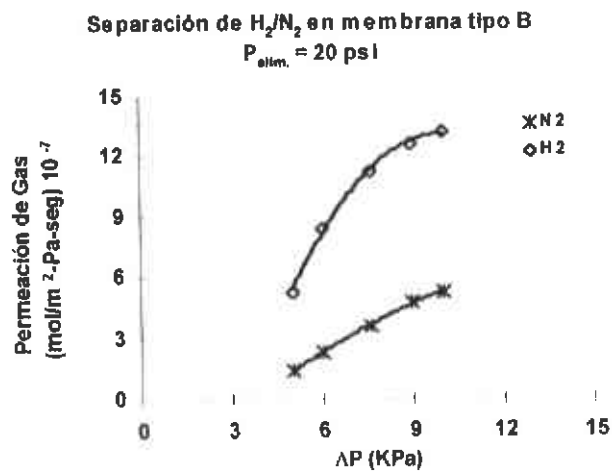


Figura 3.40. Separación de gases en membrana de sílice tipo B, en función de la caída de presión

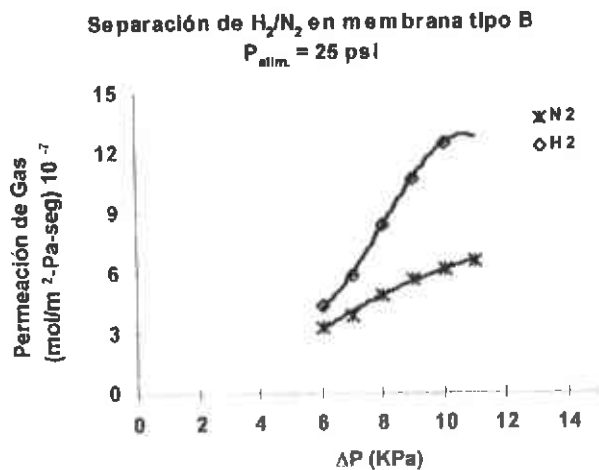


Figura 3.41. Separación de gases en membrana de sílice tipo B, en función de la caída de presión

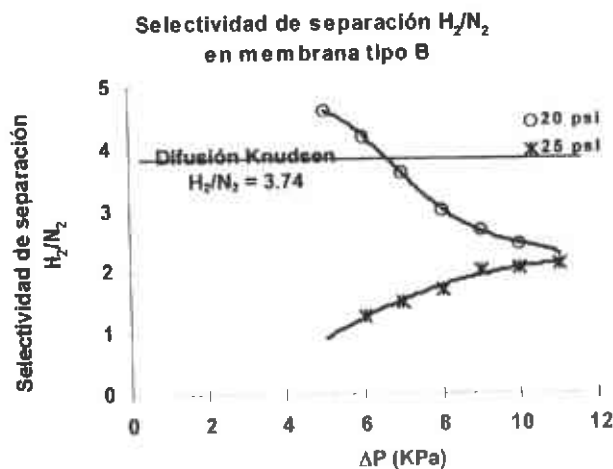


Figura 3.42. Selectividad de separación de gases en membrana de sílice tipo B.

3.10]

3.10 Separación de H₂/N₂ en función de la temperatura

En la membrana B se hicieron experimentos a diferentes temperaturas para observar el efecto de esta variable. Los experimentos fueron efectuados a 200, 300 y 500 °C con una presión de alimentación de 20 psi y la otra variable fue la diferencia de presión, ya que de acuerdo con los resultados anteriores se puede apreciar mejor la selectividad de la membrana de acuerdo a la separación de los gases.

Inicialmente se puede observar que la permeación de hidrógeno sigue siendo mayor que la de nitrógeno, cuando la diferencia de presión es mayor, como ha sido en todos los experimentos presentados anteriormente.

En las Figuras 3.43 a 3.45 se puede ver que la permeación de H_2 y N_2 disminuye cuando aumenta la temperatura a $200^\circ C$, es decir que ahora los valores de permeación están en el intervalo de 4 a 8×10^{-7} mol/m²-Pa-seg para el hidrógeno siendo que a temperatura ambiente ($25^\circ C$) la permeación es de 17×10^{-7} mol/m²-Pa-seg. Por otra parte la permeación de nitrógeno también disminuye a valores de permeación en el intervalo de 1 a 2×10^{-7} mol/m²-Pa-seg. estos resultados están por debajo de los obtenidos a temperatura ambiente, donde se obtuvieron valores de permeación del orden de 1 a 5×10^{-7} mol/m²-Pa-seg para el mismo intervalo de caídas de presión. Sin embargo al aumentar la temperatura a 300 y $500^\circ C$, la permeación de hidrógeno aumenta ligeramente hasta 11×10^{-7} mol/m²-Pa-seg. y la permeación de nitrógeno se mantiene casi constante en todo el intervalo de temperatura estudiado.

Los resultados anteriores se deben al mecanismo de difusión tipo Knudsen, porque la permeación de gas disminuye cuando la temperatura aumenta, esto es porque al aumentar la temperatura, también aumenta la energía cinética de los gases y como consecuencia la colisión entre moléculas es más frecuente entre sí que entre la molécula y la pared de los poros de la membrana, por lo que el aumento en el número de colisiones entre moléculas hace que la permeabilidad sea menor.

Sin embargo a pesar de que la permeación disminuye con la temperatura la selectividad de separación aumenta considerablemente como se puede ver en la Figura 3.46 en donde a 200 y $500^\circ C$ la selectividad de separación (~ 4) es mayor que la selectividad teórica de Knudsen (3.74) y a $300^\circ C$ la selectividad aumenta al doble es decir que se tiene una selectividad de separación entre 7 y 8 unidades. Esto se debe a que cuando se aumenta la temperatura la permeación de nitrógeno se mantiene prácticamente constante y la permeación de hidrógeno aumenta ligeramente con lo que se obtiene una mayor selectividad de separación. En este

caso la selectividad no se ve afectada por el aumento de temperatura debido a que estos gases no son condensables por lo que no hay difusión superficial que generalmente disminuye cuando se aumenta la temperatura. Aquí los factores que controlan la difusión de los gases a través de la membrana son principalmente el tamaño de la molécula del gas y el peso molecular del mismo, así como también influye el tamaño de poro promedio de la membrana. Por lo que de acuerdo a los resultados obtenidos la separación de gases se lleva a cabo mediante el mecanismo Knudsen.

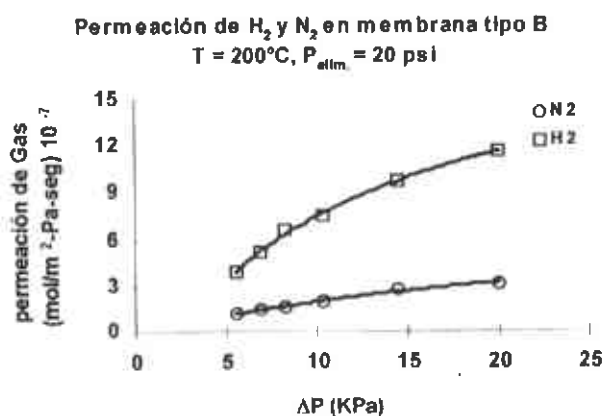


Figura 3.43. Separación de gases en membrana de sílice tipo B en función de la caída de presión, T = 200°C.

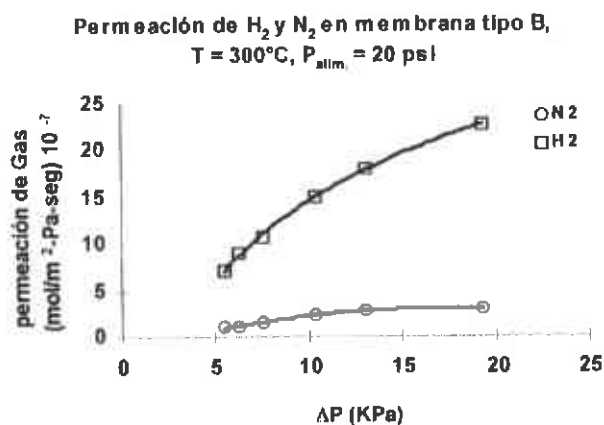


Figura 3.44. Separación de gases en membrana de sílice tipo B en función de la caída de presión, T = 300°C.

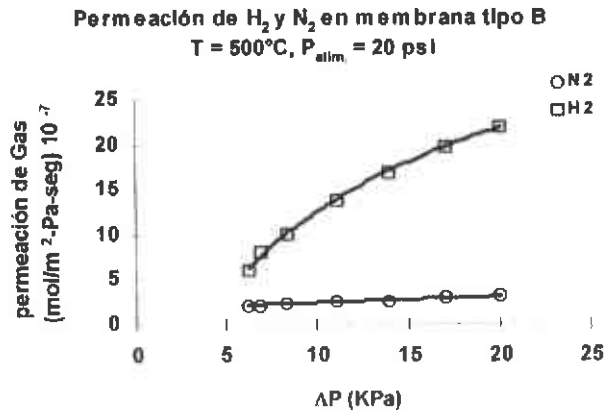


Figura 3.45. Separación de gases en membrana de sílice tipo B en función de la caída de presión, T = 500°C.

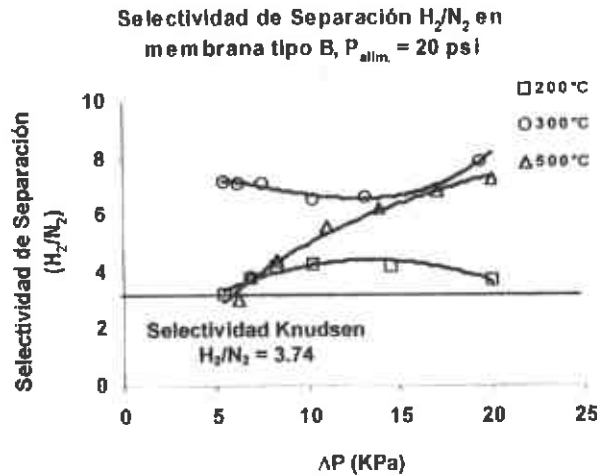


Figura 3.46. Selectividad de separación de gases en membrana de sílice tipo B .

Se realizó otro experimento para este tipo de membrana en el cual se aumentó la presión de alimentación del gas, para este caso fue de 25 psi . Los resultados se presentan en las gráficas 3.47 a 3.50, nuevamente se observa el efecto de la temperatura sobre la permeación de los gases, la cual también disminuye cuando se aumenta la temperatura, pero nuevamente la selectividad es mucho mayor a 400 y 500°C que la selectividad de Knudsen cuando T = 300°C. Aunque también hay que notar que la selectividad va disminuyendo conforme se aumenta el gradiente de presión a 300 y 500°C. A 400°C la selectividad se mantiene

prácticamente constante. Estos resultados están de acuerdo con discusiones anteriores en el sentido de que a gradientes de presión bajos se tiene una mayor selectividad de separación.

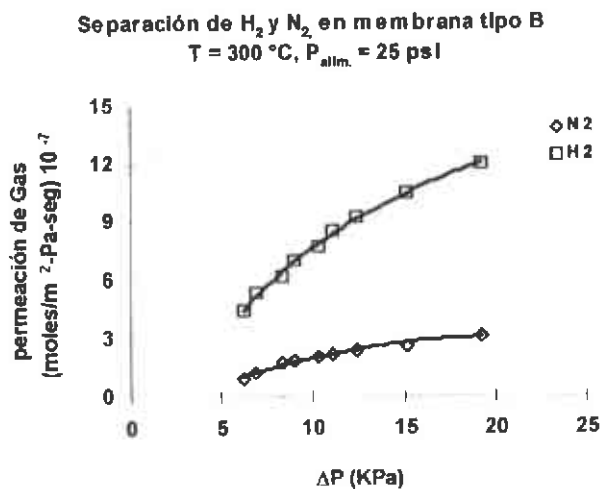


Figura 3.47. Separación de gases en membrana de sílice tipo B en función de la caída de presión, T = 300°C.

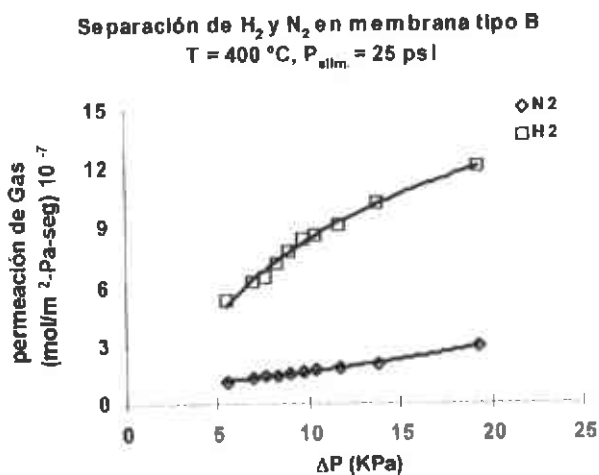


Figura 3.48. Separación de gases en membrana de sílice tipo B en función de la caída de presión, T = 400°C.

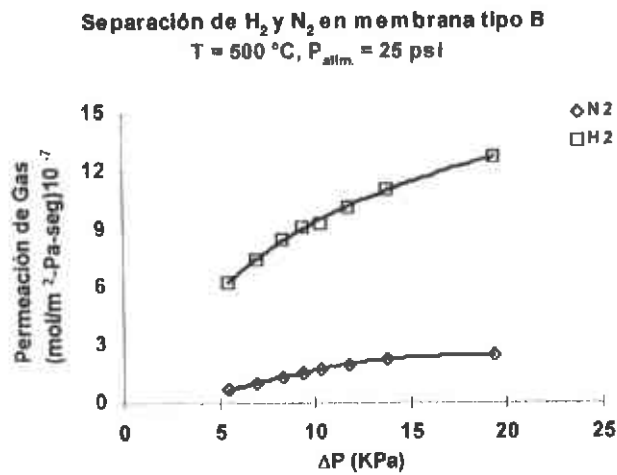


Figura 3.49. Separación de gases en membrana de sílice tipo B en función de la caída de presión, T = 500°C.

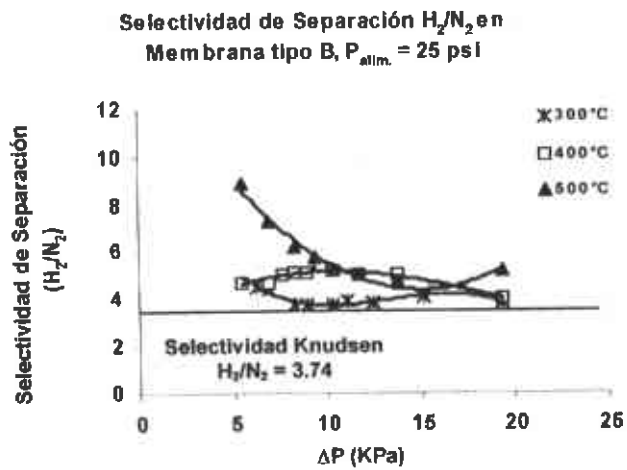


Figura 3.50. Selectividad de separación de gases en membrana de sílice tipo B.

3.11 Membranas Zeolíticas

3.11.1. Caracterización

3.11.1.1 Propiedades Texturales

En la Figura 3.51 se presenta el difractograma correspondiente a la membrana sintetizada sobre un soporte de alúmina, con 1 y 5 días de síntesis. En la Figura 3.51 se puede observar que para la síntesis de 1 día, la silicalita aún no se forma y solo aparece el patrón correspondiente a la alúmina, lo que indica que un día de síntesis no es suficiente para la cristalización de todo el material amorfo depositado sobre el soporte, aunque puede ser que algunos cristales de zeolita se encuentren en el interior de los poros y no sobre la superficie de la membrana, y esto provoque que no se alcance a observar la fase zeolítica en el difractograma, posiblemente, debido a que la medición se hizo directamente sobre la superficie de la membrana (tubo) lo que hace complicado obtener una medición precisa, al no tener una superficie plana. Por otra parte cuando se hacen síntesis de 5 días, el difractograma presenta la fase cristalina correspondiente a la silicalita, pero los picos correspondientes a la silicalita son anchos y bajos en comparación con los picos correspondientes a la alúmina (soporte), esto indica que efectivamente los cristales zeolíticos no forman una capa continua sobre la superficie del soporte sino que la mayor cantidad de estos cristales están dentro de los poros del soporte, de ahí que no se aprecie mayor cristalinidad en la membrana con 5 días de síntesis y, nuevamente hay que tener en cuenta la complejidad que implica hacer una medición sobre una superficie no plana.

En la Figura 3.52 se presentan los espectros de rayos X correspondientes a 1 día y 8 días de síntesis⁽⁶³⁾, sobre soportes de acero inoxidable poroso. Aquí se observa, que la membrana con 1 día síntesis sobre soporte de acero inoxidable poroso, ya presenta la fase zeolítica, pero los picos son pequeños. Por el contrario para la síntesis de 8 días se puede ver que la silicalita formada es más cristalina, ya que los picos son grandes, y bien definidos, que los correspondientes a las síntesis de 1 día y 5 días, sobre ambos soportes, de acuerdo a las Figuras 3.51 y 3.52. De acuerdo a estos resultados se comprueba que el método de síntesis

utilizado para la fabricación de membranas zeolíticas, es confiable y reproducible sin importar el tipo de soporte.

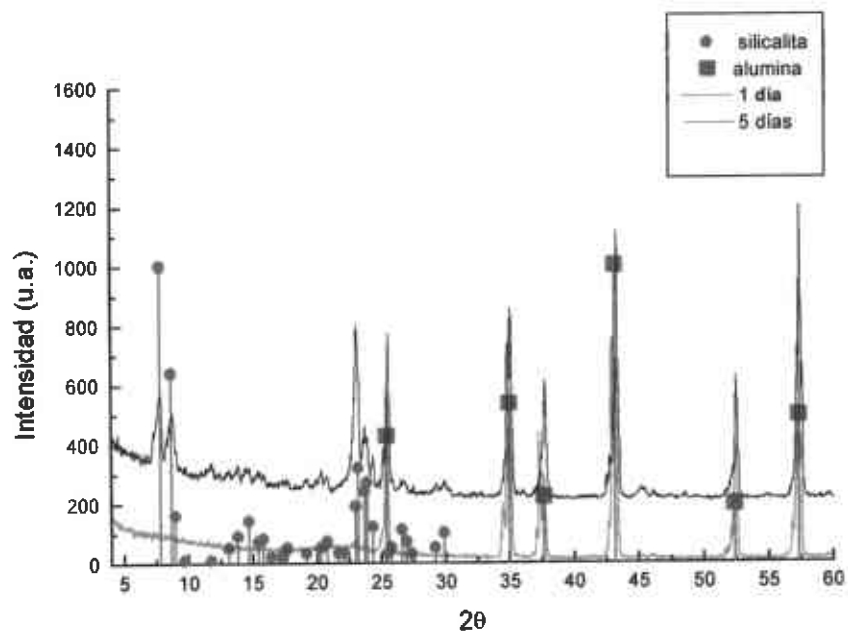


Figura 3.51. Difractograma de silicalita sobre soportes de alúmina con 1 día y 5 días de síntesis

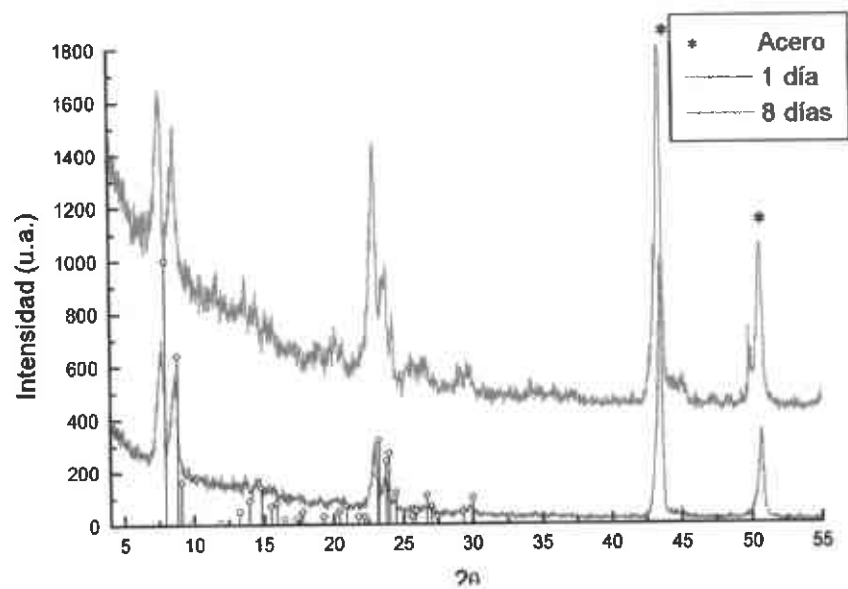


Figura 3.52. Difractograma de silicalita sobre soportes de acero con 1 día y 8 días de síntesis

3.11.1.2 Propiedades Morfológicas

A continuación se muestran las fotografías de microscopía electrónica de barrido. Primeramente se presentan las Figuras (3.53^(63,64) y 3.54) que ilustran el corte transversal de la membrana, para observar la distancia que penetró el gel amorfo, esta distancia es del orden de 100 μm desde la superficie exterior hacia adentro del espesor del soporte además se puede observar como el gel amorfo va llenando los poros del soporte dejando solo algunos poros que posteriormente fueron tapados con síntesis adicionales. En la figura 3.55^(63,64), se presenta una fotografía, que se tomo a 100 μm de la superficie hacia el interior del espesor, para observar si la zeolita se forma a lo largo de todo el espesor del soporte, y se puede ver que el gel que penetro en el interior de los poros, también cristaliza, formando cristales de zeolita bien definidos.

Por ultimo en las Figuras 3.56 y 3.57, se presentan vistas frontales de la parte exterior de la membrana en donde se ven los cristales de silicalita que son de forma hexagonal con un tamaño de entre 4 y 6 μm que se formaron dentro y sobre el soporte estos cristales no necesariamente forman una capa continua, sino que es una capa compuesta por los granos de acero y los cristales de zeolita. Aquí en estas fotografías es donde se observa que hay una cantidad mayor de cristales zeolíticos en la membrana con 5 días de síntesis que la membrana con 1 día síntesis, además de que los cristales son de mayor tamaño en la membrana con 5 días de síntesis que los cristales de la membrana sintetizada por 1 día, los tamaños de los cristales son de 5 μm y 1 μm respectivamente.

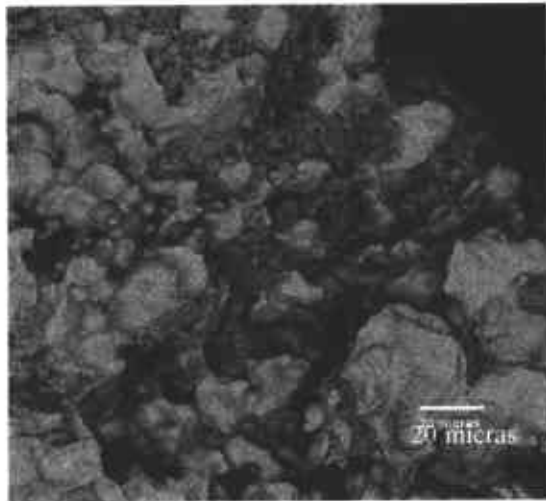


Figura 3.53. Corte Transversal de membrana zeolítica sobre soporte de acero con 5 días de síntesis

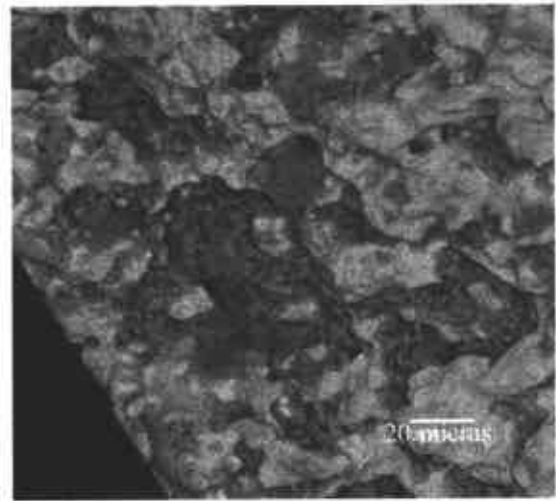


Figura 3.54. Corte transversal de membrana zeolítica sobre soporte de acero con 1 día de síntesis

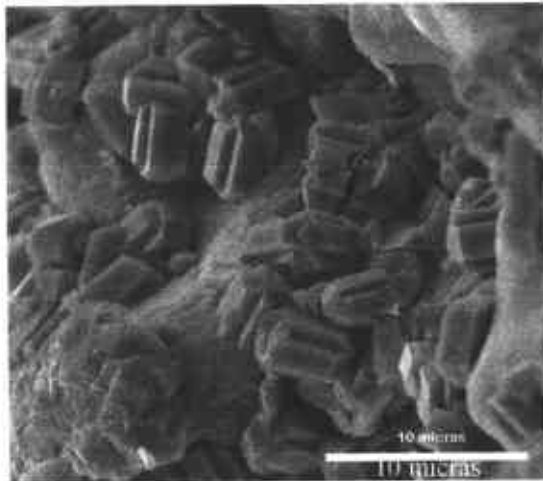


Figura 3.55. Cristales de silicalita en el interior de los poros de la membrana

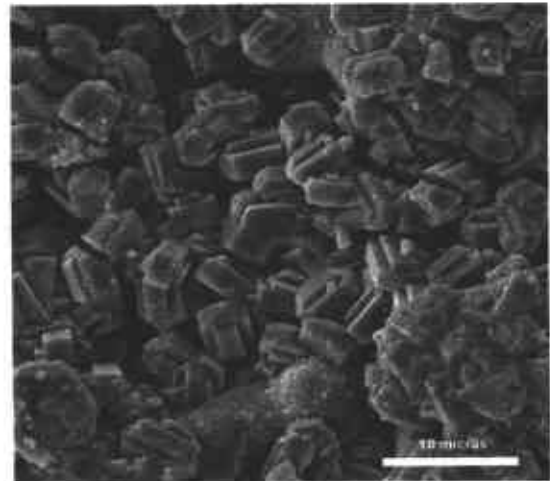


Figura 3.56. Superficie de la membrana con cristales de silicalita, con 5 días de síntesis

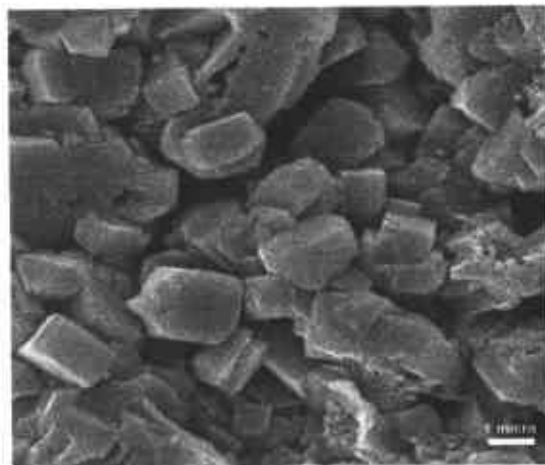


Figura 3.57. Cristales de silicalita sobre la superficie de la membrana con 1 día de síntesis

3.11.1.3 Permeaciones individuales.

Las membranas zeolíticas fueron evaluadas primeramente mediante la permeación de N_2 después de cada síntesis, este procedimiento se repitió hasta que las membranas fueran impermeables al paso de las moléculas de N_2 , antes someterlas a la calcinación, para posteriormente caracterizarlas nuevamente con permeación de N_2 y SF_6 y determinar la selectividad de la membrana para el sistema N_2/SF_6 . Este tipo de medición permite tener una idea de la calidad de las membranas, para finalmente someterlas a procesos de separación. En las Tabla 3.11 se presentan los datos de permeación de N_2 y SF_6 y los valores de selectividad obtenidos, después de la calcinación de las membranas. En las Figuras 3.58 y 3.59 se ilustran estos mismos resultados pero gráficamente, ya que de esta forma se permite tener una interpretación de los resultados mas precisa.

El peso de las membranas varía ligeramente debido a que los soportes no tienen una distribución de tamaño de poro homogénea, por lo que la cantidad de zeolita depositada también varía un poco de membrana a membrana pero esta variación no repercute considerablemente en la selectividad de las membranas sobre soportes de acero , ya que no necesariamente la membrana con mayor cantidad de zeolita es la más selectiva sino que más bien la selectividad de las membranas depende de otros factores tales como el tiempo de síntesis y el tipo de soporte ya que para las membranas sobre soportes de alúmina se pudo depositar una cantidad mayor de zeolita y por lo tanto la selectividad de N_2/SF_6 resulto mayor para esta membrana.

Por una parte para las membranas sobre acero (SSA, SSC, SSD y SSE) en donde se utilizan tiempos de síntesis de 5 días o más se obtienen selectividades altas para N_2/SF_6 además que son reproducibles de acuerdo a sus valores de selectividad obtenidos (11, 11, 9 y 15 respectivamente, ver figura 3.59)⁽⁶³⁾ para las membranas señaladas anteriormente, no así en la membrana SSB donde el tiempo de síntesis fue de 1 día y una ultima síntesis de 5 días en donde solo se tiene una selectividad de 4.78 es decir cuando se utilizan tiempos de síntesis cortos el material amorfo (silicoaluminato) depositado previamente no alcanza a cristalizarse

por lo que la permeación de gas se lleva más por los defectos de la membrana que por los poros zeolíticos. También se puede ver en la figura 4.8 que las membranas SSC, SSD y SSE no solo son selectivas sino también tienen alta permeabilidad lo que es notable ya que para otro tipo de membranas inorgánicas (SiO_2 , Al_2O_3) generalmente la selectividad aumenta sacrificando la permeación, esta característica la presenta la membrana SSA donde se tiene una selectividad alta de 11, pero se tienen permeaciones de gas muy bajas (ver Figura 3.58). Esto también se confirma para las membranas de alúmina donde la membrana ALUA tiene una selectividad de 1.5 pero tiene permeaciones de N_2 y SF_6 muy altas debido a que el tiempo de síntesis fue de un día y aun se tiene mucho material amorfo por lo que los gases difunden más por los defectos intercrystalinos de la membrana (grietas, macroporos, etc) que por los poros zeolíticos. Por el contrario para la membrana ALUB donde se hicieron síntesis de 5 días la selectividad entre N_2/SF_6 fue de 31, como consecuencia de una alta permeación de N_2 y una baja permeación de SF_6 (ver figura 3.58) esto indica que la permeación de los gases es únicamente por los poros zeolíticos y la permeación de gas es controlada por el tamaño y peso molecular de los gases involucrados.

La razón por la cual en los soportes de acero se requiere de una o dos síntesis más es porque los poros de estos soportes son simétricos es decir son poros cilíndricos donde tanto por la parte interior como por la parte exterior del soporte el tamaño de poro es de 500 nm, por el contrario para los soportes de alúmina sus poros son asimétricos formando una especie de embudo en el espesor del soporte, teniendo por la parte interior del soporte un tamaño de poro de 200 nm y por la parte exterior 12 μm de tamaño de poro por lo que también se puede depositar una mayor cantidad de material zeolítico dentro de los poros y tener un material más denso y como consecuencia una mayor selectividad.

Tabla 3.11. Selectividad de N₂/SF₆ después de la calcinación

Membrana *	PAC mg/g	T calc. °C/hrs	PDC mg/g	DPeso mg/g	Permeación N ₂ moles/m ² -Pa-seg 10 ⁻⁷	Permeación SF ₆ moles/m ² -Pa-seg 10 ⁻⁷	Selectividad N ₂ /SF ₆
SSA	20.5	440/6	19	1.5	0.3	0.025	11
SSB	22	440/8	20	2	1.1	0.24	5
SSC	20	440/8	18	2	1.2	0.11	12
SSD	23	440/10	20	3	2.7	0.3	9
SSE	21	440/8	19	2	2.4	0.16	15
ALUA	28	440/10	27	1	3.0	2	1.5
ALUB	31	440/10	27	4	4.0	0.13	31

* SS = acero inoxidable, ALU = Alúmina, PAC = peso antes de calcinar, PDC = peso después de calcinar, Dpeso = diferencia de peso

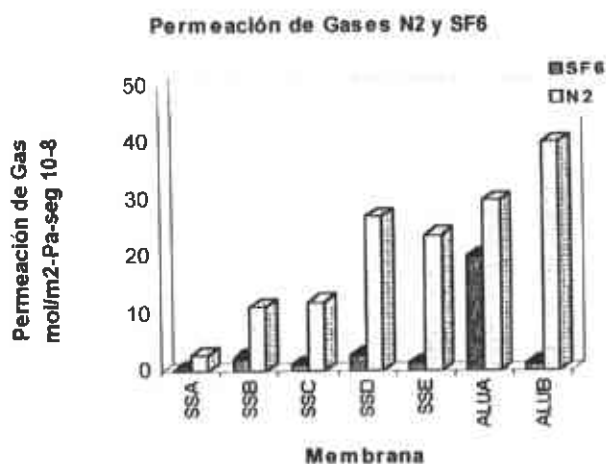


Figura 3.58 Relación de permeación de gases (N₂ y SF₆) en membranas de silicalita

Selectividad de Separación N₂/SF₆

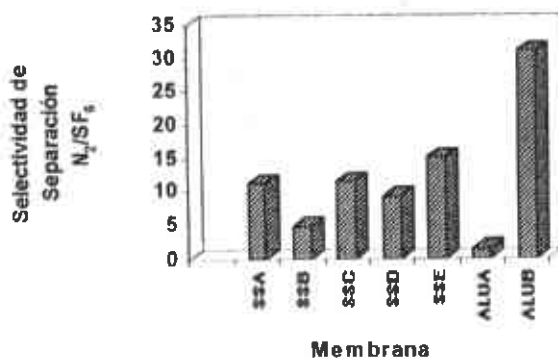


Figura 3.59. Selectividad de separación de gases en membranas de silicalita

3.11.1.4 Separación de mezclas de butanos

También las membranas SSA, SSB, SSC y SSD fueron caracterizadas mediante la separación de mezclas de n-butano e iso-butano, en función de la temperatura. Donde se utilizó una flujo total de alimentación de 100 ml con 50 ml de n-butano y 50 ml de iso-butano, y por la parte del permeado se utilizó un flujo de 100 ml de N₂ como gas de arrastre. El intervalo de temperatura fue desde 26 °C hasta 230 °C y para las membranas SSB y SSD, y para la membrana ALUB. Para el caso de las membranas SSA y SSC la temperatura máxima fue de 320°C. En las Tablas 3.12 y 3.13, se presentan los resultados de permeación y selectividad. Posteriormente se grafican estos resultados para ver el comportamiento de la permeación de gas sobre las membranas SSA y SSC, y los correspondientes a la membrana ALUB.

En las Figuras 3.60 a 3.63 se puede observar que el comportamiento de la permeación de butanos es parecida para las diferentes membranas, es decir que hay un aumento de la permeación cuando se aumenta la temperatura. Para el caso de gases condensables generalmente el mecanismo de difusión que predomina es la difusión superficial, en donde el gas con más fuerza de adsorción⁽⁴⁵⁾ es el que permea preferencialmente a través de la

membrana, para este caso es el n-butano es el que se absorbe con más fuerza en los poros de la membrana bloqueando la permeación del i-butano, además de que el tamaño molecular de n-C₄ (4.3 Å) es menor que el i-C₄ (5 Å), el cual es otro factor que favorece la permeación de n-C₄ sobre el i-C₄.

Sin embargo cuando se aumenta la temperatura tanto la permeación de n-C₄ como la de i-C₄ aumentan y esto hace que la selectividad disminuya considerablemente^(63,64), debido a que con el aumento de temperatura, la difusión superficial tiende a ser menor y por lo tanto el mecanismo de difusión que domina es el tamizado molecular la cual depende del tamaño molecular, que como ya se señaló es menor la de n-butano.

La membrana SSC es la que mejor describe el comportamiento de permeación y selectividad, ya que como se puede ver en las Figuras 3.62 y 3.64 cuando se aumenta la temperatura tanto la permeación de la permeación de n-C₄ como la de i-C₄ aumentan debido a que a altas temperaturas (>150°C) la adsorción del n-C₄ en la membrana disminuye y como consecuencia permite que el i-C₄ pase en mayor cantidad lo que origina que la selectividad vaya disminuyendo con el aumento de la temperatura, obteniéndose la selectividad máxima entorno a los 100°C, mientras que la membrana SSA presenta un comportamiento diferente es decir que para este caso la selectividad se mantiene casi constante en el rango de temperatura entre 100 y 230°C (ver Figura 3.60). aunque se puede ver que la permeación de n-C₄ es mayor comparada con el resto de las membranas sobre acero y la permeación de i-C₄ tiende a ser constante en todo el intervalo de temperatura estudiado. Las membranas SSB y SSD muestran un comportamiento de permeación similar al de la membrana SSC aunque con selectividades más bajas. Finalmente la membrana sobre alúmina ALUB también presenta el mismo comportamiento de permeación que las membranas sobre acero es decir que la permeación de n-C₄ e i-C₄ aumentan con la temperatura. Sin embargo presenta un comportamiento diferente en cuanto a la selectividad, ya que para este caso la selectividad máxima es a la temperatura ambiente debido a que se tienen permeaciones muy bajas en donde la de i-C₄ es casi cero de ahí que la selectividad sea alta y por lo tanto cuando aumenta la temperatura también aumenta la permeación de i-C₄ lo que provoca una

disminución en la selectividad , aunque a partir de 150 °C la selectividad se mantiene casi constante (Figuras 3.65 y 3.66). De acuerdo a los resultados de selectividad en la membrana ALUB se puede decir que el efecto de adsorción no fue muy marcado en la separación de n-C₄ e i-C₄ ya que la permeación de i-C₄ es muy alta comparada a las demás membranas por lo que la separación de los isómeros fue más por tamaño molecular que por adsorción superficial.

Tabla 3.12. Permeaciones de n-butano e i-butano en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Membrana SSA		Membrana SSB		Membrana SSC		Membrana SSD		Membrana ALUB	
	n-C ₄	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₄
26	3.6	8.5	0.42	0.43	0.20	0.45	0.08	0.38	1.2	1.3
100	3.2	3.9	1.1	5.6	1.8	1.9	0.61	1.5	4.2	6.8
150	3.1	4.4	2.3	8.0	2.3	2.4	1.8	3.7	5.6	14
180	4.8	5.9	2.8	1.2	2.3	2.7	3.8	7.6	6.8	17.1
230	4.7	5.8	-	-	2.9	4.8	4.7	10.6	7.7	18.8
280	-	-	-	-	3.2	8.2	-	-	-	-
330	-	-	-	-	3.3	13	-	-	-	-

Permeación n-C₄ (mol/m²-Pa-seg 10⁻⁸) Permeación i-C₄ (mol/m²-Pa-seg 10⁻⁹)

Tabla 3.13. Selectividades de n-C₄/i-C₄ en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Selectividad n-C ₄ /i-C ₄				
	Membrana SSA	Membrana SS B	Membrana SSC	Membrana SSD	Membrana ALUB
26	4.3	0.98	4.4	2.1	9.1
100	8.4	1.9	9.9	3.9	6.2
150	8.6	2.9	9.5	4.9	3.8
180	8.2	2.4	6.5	5.0	4
230	8.1	-	6	4.4	4.1
280	1.8	-	3.9	-	-
330	1.6	-	2.9	-	-

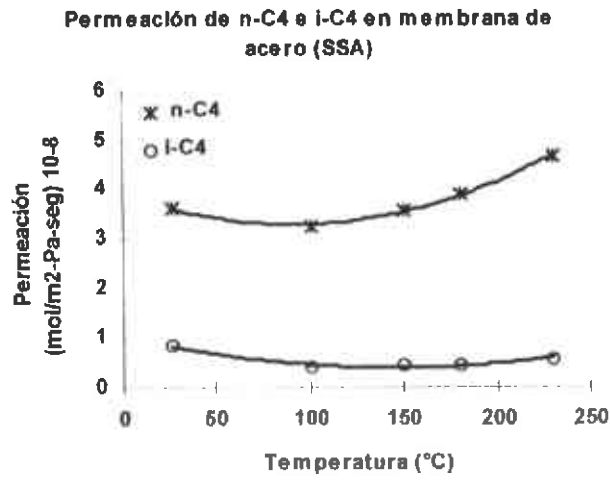


Figura 3.60 Separación de n-C₄ e i-C₄ en membrana de silicalita (SSA)

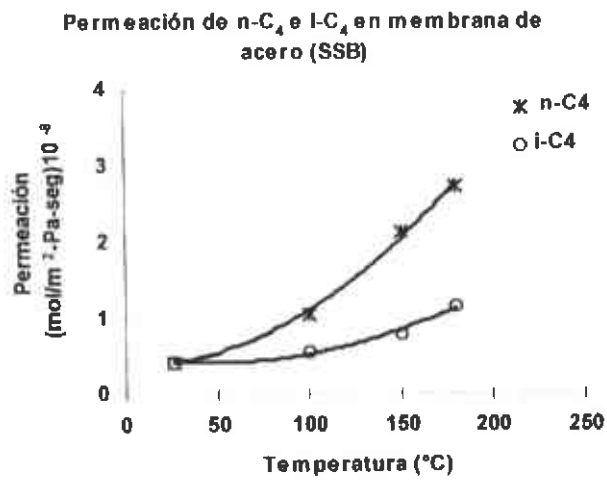


Figura 3.61. Separación de n-C₄ e i-C₄ en membrana de silicalita (SSB)

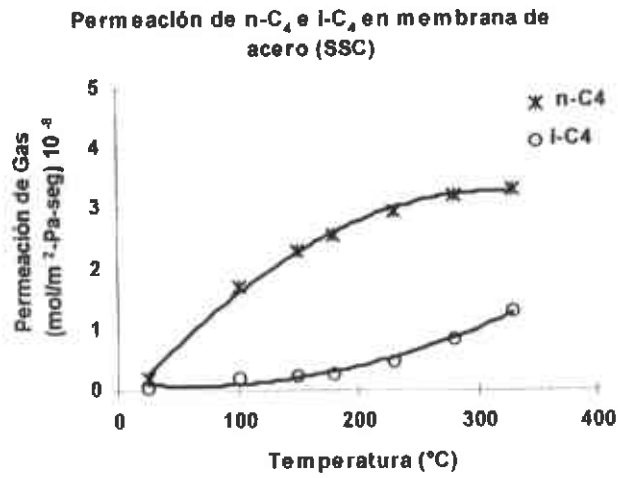


Figura 3.62 separación de n-C₄ e i-C₄ en membrana de silicalita (SSC)

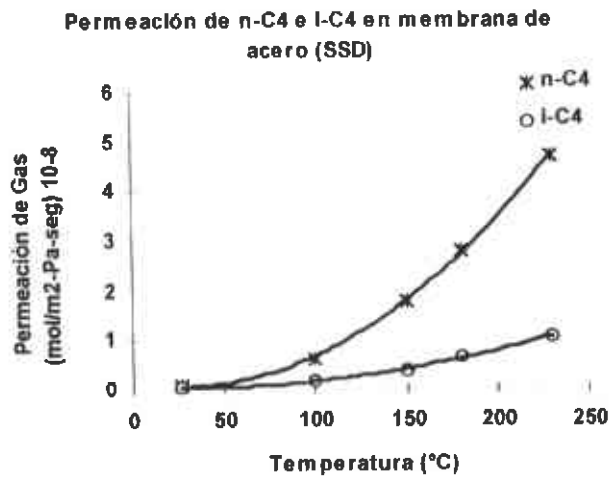


Figura 3.63 Separación de n-C₄ e i-C₄ en membrana de silicalita (SSD)

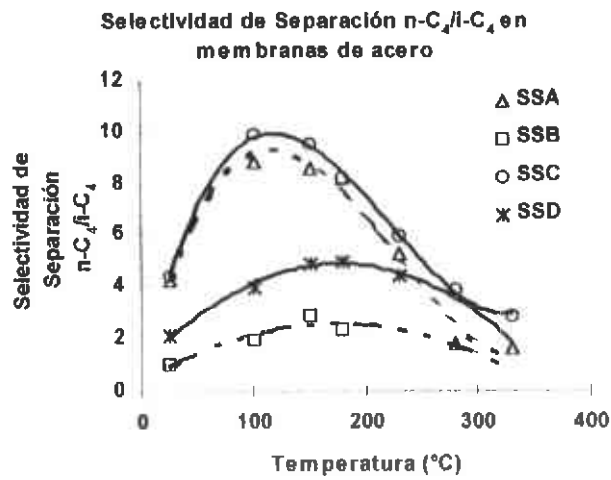


Figura 3.64 Selectividad de separación de n-C₄/i-C₄ en membranas de silicalita sobre soportes de acero

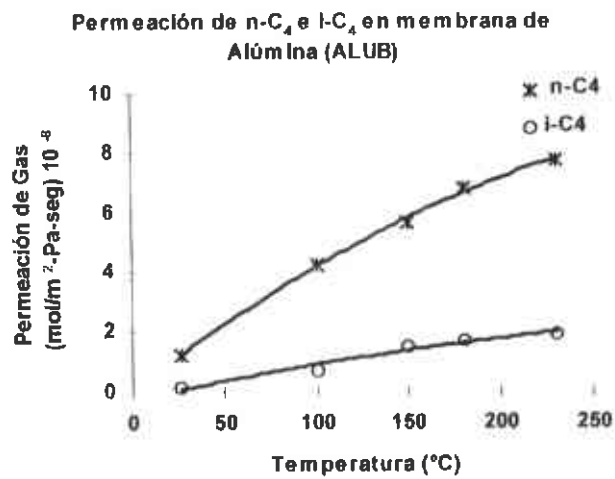


Figura 3.65 Separación de n-C₄ e i-C₄ en membrana de silicalita (ALUB)

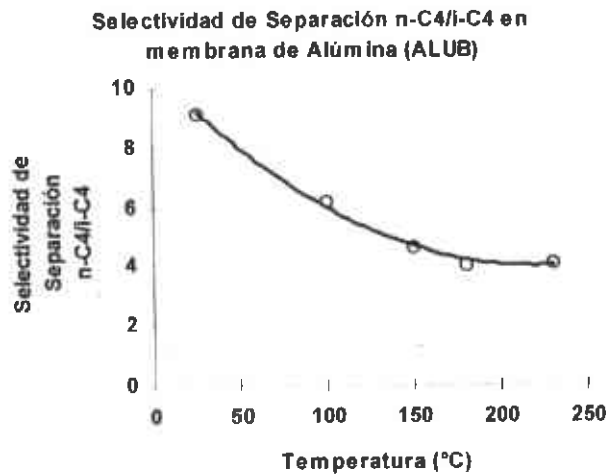


Figura 3.66. Selectividad de separación de n-C₄/i-C₄ en membranas de silicalita sobre soporte de alúmina

3.12 Separación de Gas Natural

En las Figuras 3.67 y 3.69 se presentan los resultados de permeación de gases en las membranas ALUB y SSA respectivamente en ambos casos se puede ver que la permeación es mayor entre más pesado sea el gas es decir que el flujo gaseoso en el lado del permeado es rica en hidrocarburos pesados sobre todo en n-butano, lo que indica que la permeación es controlada por la adsorción superficial de los gases siendo que el n-C₄ es el componente con mayor fuerza de absorción por lo que una mayor cantidad de este gas se adsorbe en los poros de la membrana y bloquea parcialmente el paso de los demás gases. Por otra parte se puede ver que la concentración de metano es mínima así como la de i-butano debido a que el CH₄ es el gas con menor fuerza de adsorción⁽⁶⁵⁾ y en el caso del i-C₄ al ser una molécula ramificada su tamaño es mayor (5Å) por lo que esto inhibe su paso a través de los poros zeolíticos que para el caso de la silicalita son del orden de (5.2Å).

Es importante señalar que aunque la concentración del n-butano es muy baja en relación a los demás componentes del gas natural, el n-C₄ es capaz de adsorberse preferencialmente en los poros de la membrana de silicalita inhibiendo el paso de los demás componentes, de ahí que se obtengan selectividades altas de n-C₄ sobre los demás hidrocarburos. En las figuras

3.68 y 3.70 se presentan los resultados de selectividad para las membranas ALUB y SSA respectivamente, en donde la selectividad para $n\text{-C}_4/\text{CH}_4$ es del orden 24 y representa 12 veces más la selectividad de Knudsen la cual para $n\text{-C}_4/\text{CH}_4$ es de 1.9. El mismo resultado se observa para ambas membranas lo que indica que las membranas de silicalita son adecuadas para la purificación de gas natural aun con concentraciones bajas de hidrocarburos más pesados que el metano. Así como también este tipo de membranas son capaces de separar selectivamente n -butano de otros hidrocarburos como etano, propano e i -butano de acuerdo a los resultados de selectividad obtenidos. Para el caso de la membrana ALUB las selectividades de $n\text{-C}_4$ sobre C_2 , C_3 e $i\text{-C}_4$ son de 6, 4 y 13 respectivamente (ver Figura 3.68) lo que representa 4.3 y 5.3 veces más la selectividad de Knudsen para el caso de C_2 y C_3 (selectividad Knudsen 1.4 y 1.15 para C_2 y C_3 respectivamente). Por otra parte para la membrana SSA las selectividades de $n\text{-C}_4$ sobre C_2 , C_3 e $i\text{-C}_4$ son de 9, 8 y 26 respectivamente (ver Figura 3.70), estas selectividades son 6.42 y 7 veces más altas que la selectividad de Knudsen para C_2 y C_3 .

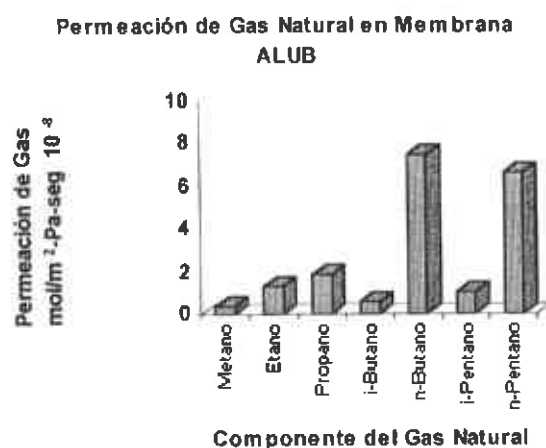


Figura 3.67. Relación de separación de los componentes del gas natural en membrana de silicalita sobre soporte de alúmina

**Selectividad de Separación en Membrana
ALUB**

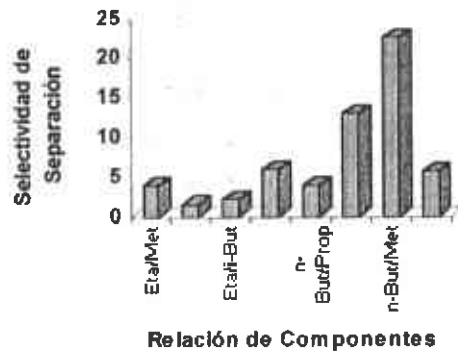


Figura 3.68. Selectividad de separación de los componentes del gas natural en membrana de silicalita sobre soporte de alúmina

**Permeación de Gas Natural en Membrana
SSC**

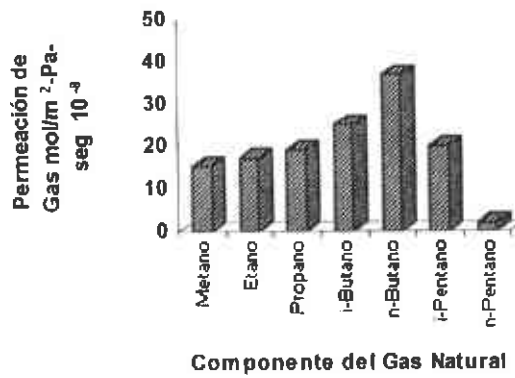


Figura 3.69. Relación de separación de los componentes del gas natural en membrana de silicalita sobre soporte de acero

**Selectividad de Separación de Gas Natural
en Membrana SSC**

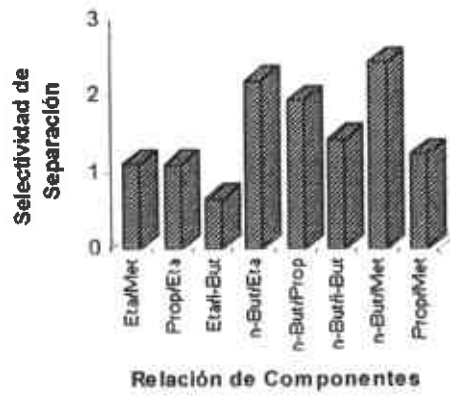


Figura 3.70. Selectividad de separación de los componentes del gas natural en membrana de silicalita sobre soporte de acero

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron resultados experimentales, sobre la preparación y caracterización de membranas porosas de sílice y de zeolita, de acuerdo a los estudios realizados en membranas de 1 cm de longitud, se logró identificar las variables que gobiernan la síntesis de membranas porosas, y estas variables son la concentración de los geles, el tiempo de inmersión y el número de ciclos de impregnación. Conociendo estas variables y su influencia en la preparación de membranas, se prepararon membranas de sílice sobre soportes tubulares de alúmina de 20 cm de longitud permeable. Estas membranas fueron capaces de separar mezclas equimolares de hidrógeno y nitrógeno, teniendo mayor selectividad hacia el paso de hidrógeno a través de la membrana. De acuerdo a los factores de separación obtenidos se puede establecer que para el caso de las membranas de sílice, la difusión de los gases ocurre mediante difusión tipo Knudsen, donde el tamaño de poro promedio es de gran importancia para la obtención de selectividades de separación altas. En este caso se puede decir que las membranas de sílice de este trabajo son mesoporosas, debido a que tienen una selectividad de separación del orden de 8. Este valor es un poco mas de dos veces el valor teórico de 3.74, el cual se obtiene para el sistema H_2/N_2 .

Mediante la evaluación de membranas en la separación de mezclas se observó que las variables que favorecen o inhiben la separación de gases, son el tamaño de poro promedio, el gradiente de presión transmembranario, el caudal de alimentación y la capacidad de adsorción de la membrana.

Por otra parte se estableció una nueva metodología de síntesis para la preparación de membranas zeolíticas, con la cual se tiene un ahorro económico, debido a que se requiere de menos cantidad de reactivos, y todo el reactivo empleado es aprovechado para la fabricación de la membrana. De acuerdo a la literatura, este es uno de los primeros trabajos^(63,64), donde se logró fabricar membranas zeolíticas sobre soportes tubulares, tanto de alúmina como de acero inoxidable, empleando el método del gel seco o cristalización asistida con vapor. Las membranas de silicalita sintetizadas en este trabajo, presentaron un comportamiento de permeación y separación, así como una selectividad alta para la separación de N_2/SF_6 ,

isómeros de butano y purificación de gas natural, obteniéndose resultados comparables a otros trabajos^(62,65), donde utilizaron el método hidrotérmico. Las membranas zeolíticas fueron capaces de tener mayor estabilidad en cuanto a la selectividad, cuando se trabaja a temperaturas mayores de 200°C, manteniendo una selectividad de 6 y 8 a 230°C, siendo que a esta temperatura para las membranas sintetizadas por el método hidrotérmico la selectividad cae hasta 1.3^(49,50). Por lo que se comprueba que el método de síntesis empleado en este trabajo es una alternativa más para la fabricación de membranas zeolíticas de buena calidad y que pueden ser reproducibles.

RECOMENDACIONES

Las membranas inorgánicas son materiales interesantes para procesos de separación y de reacción catalítica, que tienen mucha aplicación en países como Alemania, Inglaterra, Francia, Rusia, E.E. U.U. y Japón por mencionar algunos, y principalmente en Japón (Kita, et al. 2001) en donde por primera vez se implementó a nivel industrial un sistema a base de membranas de zeolita A, para procesos de pervaporación (extracción de solventes) con una producción de 530 l/h. Este sistema consta de 2000 membranas de 80 cm de longitud cada una de ellas y 12 mm de diámetro. Este es un ejemplo que puede motivar para que se continúe y se le ponga más atención en México a este tipo de tecnologías, ya que hasta ahora son contados los trabajos desarrollados en el tema.

Esperando que el presente trabajo sirva como antecedente para divulgar y motivar a estudiantes del Área de Ciencia de Materiales y Medio Ambiente, se recomienda continuar con la investigación de membranas inorgánicas porosas, sobre todo utilizando zeolitas, ya que como es bien conocido estos materiales tienen carácter adsorbente y catalítico, lo que hace que sean ampliamente utilizadas en procesos industriales.

Por último también se sugiere hacer estudios de modelamiento para determinar con mayor precisión los mecanismos de difusión y separación de gases, ya que de acuerdo al tipo de gas (inerte o reactivo) se puede establecer si difunde mediante un solo tipo de difusión o sigue más de un mecanismo de difusión.

5. Bibliografía

1. Burggraaf and K. Kaizer, Synthesis of Inorganic Membranes, Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications, Edited by Ramesh R. Bhave, Ph. D. (1991).
2. Guido Saracco and Vito Specchia, Catalytic Inorganic Membranes Reactor: Present Experience and Future Opportunities, 36 (2) (1994) 305-384.
3. Navpreet Singh, Overview of Membrane Technology, www.membraneonline.com
4. Masahiko Matsukata and Eiichi Kikuchi, Zeolite Membranes, Synthesis, Properties and Prospect, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70 (1997) 2341-2356.
5. Gillot, The Developing Use of Inorganic Membrane: A Historical Perspective, Characteristics and Applications, Edited by Ramesh R. Bhave, Ph. D. (1991).
6. Charpin, J. and P. Rigny, Inorganic Membranes for Separative Techniques from Uranium Isotope separation to non-nuclear fuels, Proc. 1st Intl. conf. Inorganic Membranes, 3-6 July, 1-16, Montpellier, (1990).
7. Bhave, Permeation and Separations Characteristics of Inorganic Membranes in Liquid Phase Applications, Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications, Edited by Ramesh R. Bhave, Ph. D. (1991).
8. Conversión of dry gel to microporous crystals in gas phase, Masahiko Matsukata, et al., Topics in Catalysis 9 (1999) 77-99.
9. Abe. F., Separation Membrane and Process for Manufacturing, the same, European Patent Appl. 0195549 (1986).
10. R.J.R Uhlhorn and A.J. Burggraaf, Gas Separations with Inorganic Membranes, Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications, Edited by Ramesh R. Bhave, Ph. D. (1991).
11. Lee, K.H. and S.J. Khang, A new Silicon-based Material formed by pyrolysis of silicon rubber and its properties as a membrane. Chem. eng. Commun., 44 (1986) 121-32.
12. Falconer, J.L., Noble, R.D., and Sperry, D. P., Catalytic Membrane Reactors, in the Handbook of Membranes separations (S.A. Stern and R.D. noble, eds.) Dekker, New York, (1993).
13. Kitao, S., Ishizaki, M., and Asaeda, M., ICIM'91, Montpellier, France, (1991) 175-180.
14. Asaeda, M. and L.D. Du., Separations of Alcohol/water gaseous mixtures by a thin Ceramic Membrane, J. Chem. Eng. Japan 19 (1) (1986) 72-77.

15. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A.J., ACS Symp. Ser., (1989) 289
16. Tsotsis, T.T., Champagnie, A.M., Vasileiadis, S.P., Ziaka, E.D., and Minet, R.G., Chem. Eng. Sci., 47 (9711) (1992) 2903-2908.
17. Ilias and R. Govind, AIChE Symp., Series 268 (85) (1989) 18.
18. Klaas Kaizer, Vassilis T. Zaspalis and A.J. Burggraaf, Passive and Catalytically Active Membranes for affecting Chemical Reactions, Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, P. Vincenzini (editor) (1991).
19. Gryaznov, Z. Phys. Chemie Neue Folge, 147 (1986) 123.
20. Itoh, Y. Shindo, K. Haraya and T. Hakuda, J. Chem. eng. Jap, 21 (1988) 399.
21. Omata, S. Hashimoto, H. Tominaga and K. Fujimoto, Applied Catalysis 52 L1 (1989).
22. van Swaaij, H. J. Sloot and H. Kreulen, Membranes for reaction and separation in the petroleum and petrochemical industry, in: 7th European Summerschool in Membrane Science, de. Th. van den Boomgaard, (1990).
23. Gavalas, C.E. Megiris and S.W. Nam., Deposition of H₂-Permselective SiO₂ Films, Chemical Engineering Science, V44 N9 (1989) 1829-1935.
24. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A.J., J. Membrane Sci., 66 (1992) 259-269.
25. Pez G. and M. Carlin, Method for Gas Separation, European Patent Appl. 0194483 (1996).
26. Hsieh, General Characteristics of Inorganic Membranes, Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications, Edited by Ramesh R. Bhavé, Ph. D. (1991).
27. Cuperus and G.A. Smolders, Advances in colloidal and Interface Science, (34) (1991) 135-173.
28. Michaels A.S., Sep. Sci. and Tech. 15 (1980) 1305.
29. Fane, A.G., Fell, C.J.D., In Characterization of UF Membranes, G. Trägård (de), P. 39, Lund University, Lund Sweden, (1987).
30. Gavalas, C.E. Megiris, Synthesis of SiO₂ membrane on porous support and method of use of same, US Pat. 4902307 (1990).
31. Tsapatsis, M., S. Kim, S.W. Nam and G. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2152-2159.

32. Tsapatsis, G.R. Gavalas, and G. Xomeritakis, Chemical Vapor Deposition Membranes, Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes, N.K. Kanellopoulos (Editor) (2000).
33. Kim, S.-J., and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 168-176.
34. Tsapatsis, M. and G. Gavalas, *J. Membrane Sci.*, 87 (1994) 281-296.
35. Asaeda, M., K. Okazaki, and A. Nakatani, Preparation of thin Porous Silica Membranes for separation of Non-Aqueous Organic solvent Mixtures by Pervaporation., *Ceram. Trans. Porous Mater* 31 (1993) 411.
36. Muñoz Aguado and M. Gregorkiewitz., Preparation of Silica-Based Microporous Inorganic Gas Separation Membranes, *Journal of Membrane Science*, 111 (1996) 7-18.
37. de Vos R.M., High selectivity, High Flux Silica Membranes for Gas Separations, Ph. D. Thesis, University of Twente, (1998).
38. de Vos R.M. and H. Verweij, Improved Performance of Silica Membranes for Gas Separations, *J. Membrane Sci.*, 143 (1998) 37-51.
39. Saracco G., G.F. Versteeg and W.P.m. van Swaaij, Current Hurdles tom the Succes of High Temperature Membrane Reactors, *J. Membrane Sci.*, 95 (1994) 105-23.
40. Barrer, Zeolites and Clay Minerals and sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, NY(1978).
41. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and use. Wiley New York, (1974).
42. Meier and D. H. Olson, Atlas of Zeolites Structure Types, Butterworth-Heinemann, 3rd edn.London (1992).
43. Burggraaf, Transport and Separation Properties of Membranes with Gases and Vapours, inFundamentals of inorganic MembraneScience and Technology, A.J.. Burggraaf, and L. Cot (eds) (1996).
44. Coronas and J. Santamaría, Separations and Purifications Methods, 28 (1999) 127.
45. Yan, M. E. Davis, G.R. Gavalas, Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in situ crystallization on porous α -Al₂O₃, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1652-1661.
46. Cho, J.S. Lee, D.T. Glatzhofer, B.M.Fung, W.L. Yan and E.A. O'Rear, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 497.

47. Ramsay, S. Kallus, Zeolite Membranes, Recent Advances in Gas Separations by Microporous Ceramic Membranes, N.K. Kanellopoulos (editor) (2000).
48. Bai, M.D. Jia. J.L. Falconer, R.D. Noble, Preparation and separation properties of silicalite composite membranes, *J. Membrane Sci.* 105 (1995) 79-87.
49. Coronas, J.L. Falconer, R. D. Noble, Characterization and permeations properties of ZSM-5 tubular membranes, *AIChE j.* 43 (1997) 1797-1812.
50. J. Coronas, R. D. Noble, J.L. Falconer, Separation of C4 and C6 isomers in ZSM-5 tubular membranes, *Ind Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 166-176.
51. Nishiyama, T. Matsufuji, K. Ueyama, M. Matsukata, FER membrane synthesized by vapor phase transport method: its structure and separation characteristics, *Microporous Mater.*, 12 (1997) 293-303.
52. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, Synthesis of FER membrane on an alumina support its separation properties, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1996) 2195- 2202.
53. Norikazu Nishiyama, Synthesis of zeolitic membranes by vapor phase transport method and their separation properties, Ph. D. Thesis., Department of chemical engineering, Faculty of Engineering Science, Osaka University, (1997).
54. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Crystallization of FER and MFI zeolites by vapor phase transport method, *Microporous Mater.*, 7 (1996) 109-117.
55. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, Permeation characteristics of butane isomers through MFI-type zeolitic membranes, *Catalysis Today* 56 (2000) 265-273.
56. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, Gas permeation through zeolite-alumina composite membranes, *AIChE J.* 43 (11A) (1997) 2724-2730.
57. Matsufuji, N. Nishiyama, M. Matsukata, K. Ueyama, Separation of butene and xylene isomers with MFI-type zeolitic membrane synthesized by vapor phase transport method, *J. Membrane Sci.* 178 (2000) 25-34.
58. Smetana, J.L. Falconer, R.D. Noble, Separation of Methyl ethyl ketone from water by pervaporation using a silicalite membrane, *J. Membrane Sci.* 114 (1996) 127-130.
59. den Exter, J. C. Jansen, J. M. van de Graaf, F. Kapteijn, J. A. Moulijn and H. van Bekkum, Zeolite Based Membranes Preparation, Performance and Prospects, Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Science Technology, H. Chon, S.I. Woo, and S.-E Park (editors)(1996).

60. Yan, M.E. Davis and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 1652.
61. Kolsch, D. Venzke, M. Noack, P. Toussaint, J. Caro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 2491.
62. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaría *Chem. commun.* (1998) 125.
63. Alfaro, M, Arruebo, J. Coronas, M. Menendez and J. Santamaría, Preparation of MFI type tubular membranes by steam assisted crystallization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50 (2001) 195-200.
64. Alfaro, M, Arruebo, J. Coronas, M. Menendez and J. Santamaría, Preparation of Silicalite Membranes by the Dry Gel Conversion Method, *Inter. Workshop on Zeolitic and Microporous Membranes*, Purmerend, N.L., 1-4 July, 2001, p.67-68.
65. M Arruebo, J. Coronas, M. Menendez and J. Santamaría, Separation of Hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes, *Separations and Purifications Methods*, Oct., 2001.
66. Hernández C.F.J, Preparación de zirconia itria por vaciado de suspensiones. Tesis de Maestría; p. 40-42, IPN, México, (1994).
67. Courty, A. Chauvel, *Catal. Today* 29 (1996) 3
68. Kapteijn, J. van de Graaf, J. Moulijn, *Proceedings of Fourth Workshop on Catalytic Membrane Reactors*, Oslo, Norway, May 1997.
69. Armor, *Chemtech* (1992) 557-563.
70. Armor, Applications of Catalytic inorganic membrane reactors to refinery products, *J. of Memb. Sci.*, 147 (1998) 217-233.
71. Hongbin Zhao, Tetsuro Jin, Koji Kuraoka and Tetsuo Yazawa, A novel method for the synthesis of ZSM-5 zeolite membrane on a porous alumina tube: the role of a dry-gel barrier in pores, *Chem. Commun.*, 2000, 1621-1622.
72. Van de Graaf, W.J.W. Bakker, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Proc. Int. Congress on Membranes and Membr. Processes 98*, Japan, (1996) 462-463.
73. Geus, H. van Bekkum, W.J.W. Bakker and J.A. Moulijn, *Microporous Mater.*, 1 (1993) 131.
74. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kimatoto and F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1175.

75. P.Bernal, E. Piera, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Separation of water/light hydrocarbons/He mixtures using hydrophilic zeolite membranes, *Catalysis Today*, 56 (1998).
76. J. Coronas, J.L. Falconer and R.D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 166.
77. Ostrowski, A. Giroir-Fendler, C. Mirodatos, L. Mleczko, 2nd Int. Conference on Catalysis in Membrane reactors, Moscow, Russia, (1996) 24.
78. Oh, M.H. Kim, H.K. Rhee, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 2217
79. Schoeman, A. Erdem-Senatalar, J. Hedlund, J. Sterte, *Zeolites* 19 (1997) 21.
80. Yan, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9990.
81. Dong, T. Dou, X. Zhao, and L. Gao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1992) 1056.
82. Xiang, Y.H. Ma, 3rd int Conf. on inorg. Membranes, Worcester, MA (1994) 95-104.
83. Bai, M.D. Jia, R.D. Noble and J.L. Falconer, *J. Membrane Sci.* 105 (1995) 79.
84. Torres, J.M. domínguez, M. Maubert, M. gutierrez, A. Mantilla, G. Ferrat, S. Alfaro, Abstracts, Int. Conf. Catal. Membr. Reactors 98, (1998), Copenhagen, Denmark, P.31.
85. Casanave, P. Ciavarella, H. Moueddeb, K. Fiaty, J.A. Dalmon, Proc 4th Workshop European Science Foundation Network, Oslo, Norway. (1997) 153-162.
86. Wang, Y. Wang, S. Fan, X. Shi, 3rd Int Conf. On Inorg. Membranes, Worcester, MA 1994, USA.
87. Kita, K. Tanaka, K.I. Okamoto, Proc. Int Congress on Membranes and Membr. Process '96, Yokohama, Japan, (1996) 1102-1103.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

1. **Acondicionamiento de una Membrana:** tratamiento efectuado a una membrana posterior a su preparación (síntesis) y previo a su uso en aplicaciones de separación, dentro de estos tratamientos esta el térmico, el intercambio iónico, secado, etc.
2. **Alimentación:** Corriente de fluido que es abastecido al sistema de membranas.
3. **Anisotrópico:** Estructura particular de membranas microporosas. En donde el diametro del poro aumenta en dirección perpendicular a la superficie de la membrana, siendo el tamaño de poro más pequeño del lado de separación.
4. **Area de la membrana:** Es el área que esta expuesta a la alimentación de los fluidos. El área es expresada en pies cuadrados o metros cuadrados.
5. **Asimétrica:** Estructura particular de la membrana en el plano perpendicular a la superficie de la membrana. La superficie de la membrana es donde ocurre la separación y es mas densa que en el resto del cuerpo de la membrana
6. **Cociente de permeabilidad:** El cociente de permeabilidad es la relación entre los parámetros de velocidad de flujo, la diferencia de presión y el área de la membrana y sus unidades son $m^3/m^2 \cdot Pa \cdot seg$
7. **Cociente de permeación:** es la velocidad de flujo por unidad de presión transmembranaria o fuerza motriz medidas a temperatura y presión estandar.
8. **Corriente de salida (downstream):** lado de la membrana por donde sale el flujo permeado
9. **Coefficiente de separación:** Es la relación entre las composiciones de los componentes A y B en el lado del permeado y están en relación con la composición de estos componentes en la alimentación y generalmente se expresan en fracciones mol.
10. **Dialisis:** Proceso basado en membranas en donde el transporte de las especies es conducido por la diferencia de concentración, más que por una diferencia de presión o diferencias de potencial eléctrico, a través del espesor de una membrana.
11. **Ensuciamiento:** El ensuciamiento es un término utilizado para describir el fenómeno de disminución de flujo con el tiempo para sistemas con variables de operación constante, tales como presión, velocidad del fluido, temperatura y concentración de la alimentación.
12. **Ensuciamiento:** proceso que resulta de la pérdida de operación por parte de la membrana, debido al depósito de partículas o sustancias sobre la superficie de la membrana, la entrada de los poros o dentro de los mismo poros.

13. **Envejecimiento Físico de la Membrana:** cambio en las propiedades de transporte de una membrana en un periodo de tiempo debido a alteraciones físicas o químicas durante su aplicación.
14. **Etapa:** Una etapa esta constituida por un grupo de módulos que reciben una alimentación de composición constante.
15. **Factor de concentración:** es la relación de la concentración de un componente i en el flujo retenido a la concentración del mismo componente en la alimentación
16. **Factor de Separación (selectividad de separación)** Este parámetro esta definido como la relación entre la permeación del componente A a la permeación del componente B e igual al factor de separación, donde existe un perfecto vacío en la parte del permeado para sistemas de gas y vapor.
17. **Flujo:** El flujo es indicativo de la velocidad del fluido (permeado) a través de la membrana
18. **Flujo en Co-corriente:** Flujo que pasa a través de la membrana, en donde los flujos tanto del lado de la alimentación como de salida son paralelos a la superficie de la membrana y en la misma dirección.
19. **Flujo completamente mezclado:** Flujo a través de una membrana en donde los fluidos tanto de alimentación como del permeado están individualmente bien mezclados.
20. **Flujo en contra corriente:** Flujo a través de una membrana en donde los fluidos de ambos lados de la membrana se mueven paralelamente a la superficie de la membrana pero en direcciones opuestas.
21. **Flujo cruzado:** Flujo a través de una membrana en donde el fluido del retenido se mueve paralelo a la membrana y el fluido permeado se mueve perpendicularmente a la superficie de la membrana.
22. **Flujo cruzado:** El flujo cruzado es la velocidad de flujo del líquido a través de la membrana. Este tipo de flujo es necesario para reducir la concentración en la frontera de las capas de la membrana.
23. **Gas de Barrido:** corriente que no permea y que se alimenta directamente al lado del flujo permeado, para reducir la concentración o ayudar a salir más rápido al fluido permeado.
24. **Membrana:** una membrana es una barrera semi-permeable que separa selectivamente los constituyentes de una corriente líquida o gaseosa.
25. **Membrana Asimétrica:** Esta membrana esta constituida por dos o más capas estructurales de morfologías no idénticas.

26. **Membrana compuesta:** Es una membrana que tiene diferentes capas con composición química y estructura distintas cada una de ellas.
27. **Membrana de capa selectiva:** Membrana con una región frecuentemente localizada en la superficie de una membrana asimétrica, esta capa es delgada y es la responsable de determinar la permeabilidad a través de la membrana.
28. **Membrana densa:** Membrana no porosa, es decir sin poros detectables.
29. **Membrana Homogénea:** Membrana esencialmente con la misma estructura y propiedades de transporte a través de todo el espesor de la membrana.
30. **Membrana vía Sol-Gel:** proceso múltiple (etapas) para obtener membranas mediante la reacción química de dos o más materiales, disueltos en un solvente, para obtener una estructura porosa, posterior a su tratamiento térmico.
31. **Membrana Sintética:** membrana formada por un proceso que no ocurre en la naturaleza.
32. **Membrana Líquida:** fase líquida que existe de forma soportada o no soportada y que sirve como barrera u obstáculo entre dos fases.
33. **Módulo:** Un módulo es el ensamblamiento completo de la membrana con una carcasa metálica o de vidrio (cuarzo) mediante capuchones u otros dispositivos.
34. **Nanofiltración:** Es la operación en la cual la membrana fracciona los componentes de un fluido predominantemente de acuerdo a su tamaño y carga, mediante una diferencia de presión. Esta operación es principalmente utilizada para la separación de iones multivalentes y moléculas orgánicas no polares, las cuales tienen pesos moleculares entre 200 y 1000. Las membranas utilizadas en nanofiltración son caracterizadas por una superficie polar y diámetros de poro en el rango de 1 a 3 nm.
35. **Osmosis Inversa:** es un proceso de separación que es conducido por una diferencia de presión y que se lleva a cabo en fase líquida. Cuando se aplica una presión transmembrana ocurre un movimiento selectivo del solvente contra su diferencia de presión ósmótica.
36. **Permeado:** La corriente líquida o gaseosa que pasa a través de la membrana.
37. **Pervaporación:** Proceso basado en membranas, en donde el fluido de alimentación y el fluido retenido están en fase líquida y el fluido que permea al otro lado de la membrana es en fase vapor.
38. **Presión transmembranaria:** La presión transmembranaria es la diferencia de presión que se genera a través de la membrana. Esta diferencia de presión es la fuerza motriz que

provoca la permeación

39. **Polarización por concentración:** es el perfil de concentración que tiene un nivel más alto de soluto sobre la superficie de la membrana comparada con un fluido en volumen más o menos mezclado lejos de la superficie de la membrana.
40. **Reactor de membrana:** dispositivo o módulo donde se lleva a cabo simultáneamente una reacción y la separación de los productos en el mismo dispositivo.
41. **Recirculación:** La recirculación es un término que está referido al proceso de mezclar parte del fluido de retención con la corriente de alimentación.
42. **Retención:** Es la corriente concentrada que sale del sistema de membrana.
43. **Retención:** Corriente o flujo que sale del módulo de la membrana sin haber pasado por los poros de la membrana.
44. **Solución-difusión:** este es un proceso a escala molecular, el cual ocurre cuando la especie adsorbida en la membrana a partir del flujo de alimentación se mueve por difusión molecular a través del espesor de la membrana y sale de esta en fase gas, vapor o líquida.
45. **Válvula de Control de Alimentación:** Es una válvula utilizada para controlar la velocidad de alimentación del gas al módulo de separación.
46. **Válvula de control de presión (Back Pressure Valve):** es una válvula que se utiliza para controlar la presión a la salida del módulo de separación.
47. **Vidrio Vycor:** Vycor®, es un vidrio con 96% de sílica, que es utilizado para aplicaciones a alta temperatura, con las propiedades siguientes: punto de recocido = 1020° C, punto de deformación = 890° C, expansión térmica entre 0-300° C = $7.5 \times 10^{-7}/^{\circ} \text{C}$, densidad = 2.18 g/cm³, Dureza Knoop = 487, Índice de Refracción = 1.458