



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“PERMEACIÓN DE GASES Y SEPARACIÓN
DE H₂ CON UNA MEMBRANA TUBULAR
DE ZEOLITA LTA”**

Tesis que presenta

Karen Jaqueline Gómez Valenzuela

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesores: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres
Dra. Elizabeth Salinas Barrios

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Mario Gonzalo Viscarra Mendoza
Secretario: Dra. Gretchen Terry Lapidus Lavine
Vocal: Dr. Enelio Torres García

México, D. F. Junio, 03 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“PERMEACIÓN DE GASES Y SEPARACIÓN
DE H₂ CON UNA MEMBRANA TUBULAR
DE ZEOLITA LTA”

Tesis que presenta

Karen Jaqueline Gómez Valenzuela

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesores:

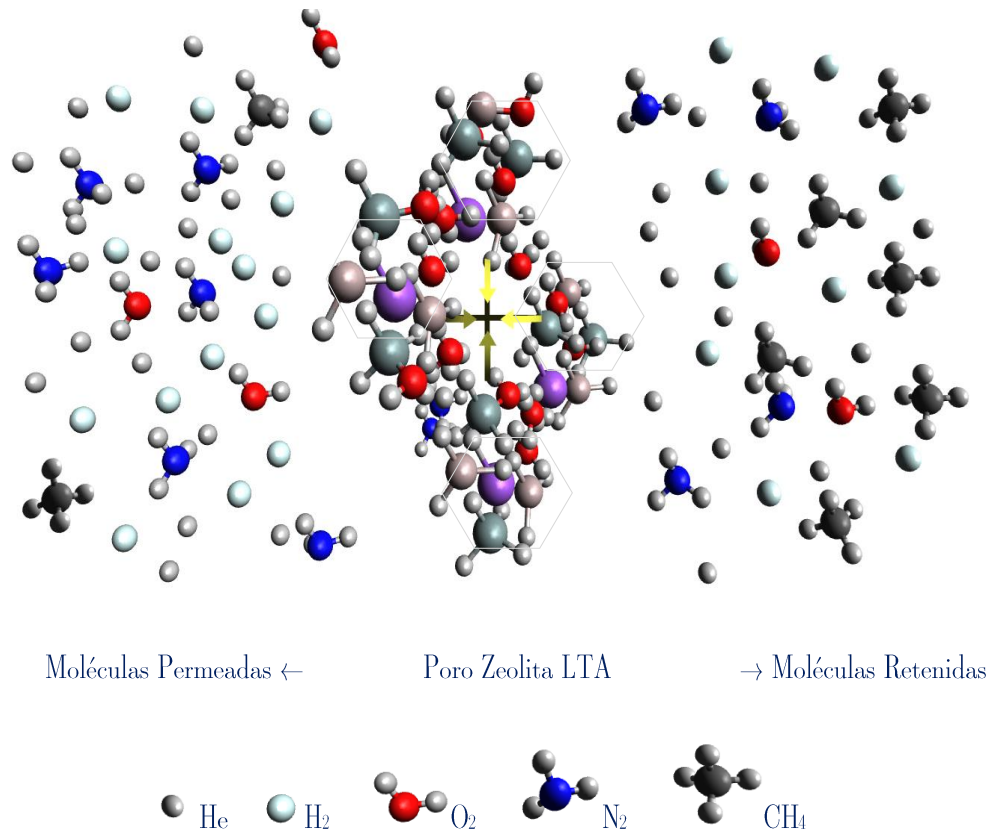
Dr. Sergio Antonio Gómez Torres
Dra. Elizabeth Salinas Barrios

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Mario Gonzalo Viscarra Mendoza
Secretario: Dra. Gretchen Terry Lapidus Lavine
Vocal: Dr. Enelio Torres García

México, D. F. Junio, 03 2016

Permeación de Gases y Separación de H_2 con una Membrana Tubular de Zeolita LTA



Resumen

Para la realización de este trabajo se requirió de una membrana tubular de zeolita Linde Tipo A (LTA) y se estudiaron teóricamente los coeficientes de transporte de 5 gases distintos (H_2 , He, O_2 , N_2 , CH_4) con la finalidad de obtener la difusión, la permeación y la separación de los distintos gases cuando se encuentran en mezcla, y analizar su comportamiento en función de dos variables (*i*) la relación de flujos de mezcla a la entrada del sistema y (*ii*) la longitud característica de la membrana. Se encontró que la

permeancia depende proporcionalmente a la cantidad de gas presente, y al diámetro cinético de la molécula, de este modo, la permeabilidad de N_2 fue mayor que la permeabilidad de He e H_2 . Se realizaron dos tipos de experimentos, el primero corresponde a la permeación de helio y aire, en estado estacionario y condiciones de presión y temperatura estándar. Las cantidades permeadas de He, N_2 y O_2 fueron determinadas por medio de cromatografía de gases y por mediciones directas de los flujos de salida. Se estudió la permeación variando las relaciones de flujos volumétricos de alimentación $Q_{He}/Q_{Aire} = 0.5, 1.0, 1.3, 1.7, 3.0, 5.0$ y 7.5 , se obtuvieron eficiencias de permeación para He de hasta de 80 % a partir del flujo inicial. Se comparó el comportamiento cuando el sistema opera a flujo en contracorriente o en paralelo, resultando que la permeación a contracorriente es un orden de magnitud mayor que la operación en paralelo. El segundo tipo de experimentos consistió en la separación de H_2 a partir de una mezcla ternaria, bajo condiciones de estado estacionario usando N_2 como gas acarreador, a presión y temperatura estándar. Las cantidades de H_2 , CH_4 y N_2 permeadas fueron determinadas de la misma forma que las He, N_2 y O_2 . Se comparó el rendimiento en la separación de H_2 de la mezcla variando el área de permeado (longitud normalizada de la membrana $l^N = 0.2 - 1.0$) y la relación de flujos en la mezcla alimentada ($Q_{H_2}/Q_{CH_4} = 0.5, 1.0$ y 2.0). Con este sistema se alcanzó una eficacia de permeación del 46 - 50 %. Los resultados obtenidos indican que la relación de los tiempos espaciales puede considerarse como criterio para establecer las características del sistema en función de la relación de flujos alimentados y del volumen característico de estos sistemas modulares de membrana.

Índice

Índice General	III
Índice de Figuras	VI
Índice de Tablas	VIII
Nomenclatura	IX

Capítulo I

Introducción

1.1 Generalidades	4
1.2 Aplicaciones y Costos	7
1.3 Mecanismos y Ecuaciones de Transporte	10
1.3.1 Tiempo Espacial como Parámetro para Evaluar la Eficiencia de Permeación.	19
1.3.2 Estimación de las Energías de Activación de Difusión	20
1.4 Estado del Arte	23
1.5 Definición del problema	37
1.6 Hipótesis	39
1.7 Objetivo General	39
1.8 Objetivos Específicos	39

Capítulo II

Metodología

2.1	Síntesis y Caracterización de la Membrana de LTA	40
2.2	Sistema Experimental para el Estudio de la Difusión y la Permeación de Gases	41
2.2.1	Sistema experimental para la permeación de He, N ₂ y O ₂ variando la Relación de Flujos $Q_{\text{He}}/Q_{\text{O}_2\text{-N}_2}$	42
2.3	Sistema Experimental para la Separación de H ₂ de una Mezcla Ternaria (H ₂ , CH ₄ , N ₂)	44
2.3.1	Variación del Área de Permeado	45
2.3.2	Variación del Área de Permeado y Relación de Flujos $Q_{\text{H}_2\text{-CH}_4}/Q_{\text{N}_2}$	46

Capítulo III

Resultados

3.1	Caracterización del Sistema Membrana-Coraza	48
3.1.1	Morfología y estructura de la membrana de LTA	49
3.1.2	Efecto del Modo de Operación en la Permeancia de una Mezcla Ternaria He-O ₂ -N ₂	49
3.1.3	Coeficientes de Transporte (\mathcal{D} y \mathcal{P}) de He, H ₂ , O ₂ , N ₂ y CH ₄ a través de una Membrana de LTA	54
3.1.3.1	Difusión de He, H ₂ , O ₂ , N ₂ y CH ₄ en los Poros	54
3.1.3.2	Estimación de las Energías de Activación de Difusión	59
3.1.3.3	Permeancia de He, H ₂ , O ₂ , N ₂ y CH ₄ en Membrana de LTA	62
3.2	Permeación de He, N ₂ y O ₂ y Efecto del Flujo Volumétrico en la Entrada	65

3.2.1	Efecto de la Relación de Flujos $Q_{\text{He}}/Q_{\text{O}_2}$ en la Fracción Molar Permeada	70
3.2.2	Efecto del Tiempo Espacial en el Rendimiento de la Fracción Molar Permeada	73
3.2.3	Análisis del Coeficiente de Trasferencia de Masa y de los Números Péclet (Pe), Sherwood (Sh) y Reynolds (Re) para una Mezcla Ternaria He-O ₂ -N ₂	77
3.3	Separación de H ₂ con Membrana de LTA	83
3.3.1	Efecto de la Disminución del Área de Permeado en la Separación	83
3.3.2	Efecto de la Variación de Relación de Flujos Volumétricos en la Separación de H ₂ .	88
3.3.3	Selectividad de H ₂ /CH ₄ e H ₂ /N ₂	92
3.3.4	Análisis del Coeficiente de Trasferencia de Masa y de los Números Péclet (Pe), Sherwood (Sh) y Reynolds (Re) para una Mezcla Ternaria H ₂ -CH ₄ -N ₂	96
Conclusiones		100
Referencias		103
Apéndices		
Apéndice A	Balances de Masa y Cálculos de la Transferencia de Calor	108
Apéndice B	Cálculo de la Geometría de la Membrana	113
Apéndice C	Números Adimensionales	114

Índice de Figuras

Figura 1.1-a	Cronología del desarrollo económico de los procesos basados en membranas	6
Figura 1.3-a	Mecanismos de transporte molecular a través de membranas.	12
Figura 1.3-b	Esquema del balance de masa y fracciones molares obtenidos en el sistema de permeación y separación (Hernández <i>et al.</i> 2015).	16
Figura 1.3-c	Esquema del sistema de permeación y separación operando en modo a) CC y b) P (Modificado de Hernández <i>et al.</i> 2015).	18
Figura 2.2-a	Esquema de sistema de permeación y separación (Hernández <i>et al.</i> 2015).	42
Figura 2.2-b	Esquema del sistema usado para la permeación de He, N ₂ y O ₂ a través de la membrana LTA (Hernández <i>et al.</i> 2015).	43
Figura 2.2-c	Esquema del sistema usado para la separación de H ₂ de la mezcla H ₂ -CH ₄ -N ₂ a través de la membrana LTA (Hernández <i>et al.</i> 2015).	45
Figura 3.1-a	Estructura de LTA (Baerlocher <i>et al.</i> , 2001).	49
Figura 3.1-b	Micrografías por MEB de la membrana de LTA (Alfaro <i>et al.</i> 2006).	50
Figura 3.1-c	Patrón de difracción de Rayos X de la membrana. Patrón DRX de α -Al ₂ O ₃ : Cava <i>et al.</i> , 2007.	51
Figura 3.1.2-a	\mathcal{P}_{He} (◆), \mathcal{P}_{N_2} (◇) y \mathcal{P}_{O_2} (○) vs $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ con flujo en contracorriente (CC) y en paralelo (P).	53
Figura 3.1.3.1-a	Régimen de flujo: Efecto del diámetro cinético, tamaño de poro y trayectoria libre media a) Modificado de Xiao & Wei, 1991, b) Resultados experimentales de este trabajo, 2016.	59
Figura 3.1.3.2-a	Energías potenciales estimadas de moléculas en LTA.	61
Figura 3.1.3.2-b	Energías de activación estimadas de moléculas en LTA.	61
Figura 3.1.3.3-a	Comparación bibliográfica de las permeabilidades de He, H ₂ , N ₂ , O ₂ y CH ₄ : Van de Graff <i>et al.</i> con membrana LTA año 1998-99 (■), Aoki <i>et al.</i> con membrana LTA año 2000 (■), Aoki <i>et al.</i> con membrana ZSM-5 año 2000 (■), Guan <i>et al.</i> con membrana LTA año 2001 (■), este trabajo con membrana LTA año 2015 (■).	63
Figura 3.2-a	\mathcal{P}_{He} (◆), \mathcal{P}_{N_2} (◇) y \mathcal{P}_{O_2} (○) vs $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$.	67
Figura 3.2-b	J _{N₂} (■) y J _{O₂} (▼) permeados obtenidos por Abuín <i>et al.</i> con ZSM-5 y J _{N₂} (□) y J _{O₂} (▽) permeados obtenidos en este trabajo contra el flujo volumétrico en la entrada del sistema.	69
Figura 3.2.1-a	$\chi_{\text{He}}^{\text{TUBO}}$ (●), $\chi_{\text{N}_2}^{\text{TUBO}}$ (□), $\chi_{\text{O}_2}^{\text{TUBO}}$ (◇) y b) $\chi_{\text{O}_2}^{\text{TUBO}}$ en estado estacionario contra $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ con membrana LTA operando con flujo en paralelo.	71

Figura 3.2.1-b	χ_{He}^{TUBO} (●), $\chi_{N_2}^{TUBO}$ (□) y $\chi_{O_2}^{TUBO}$ (◇) en estado estacionario contra Q_{He}/Q_{Aire} con membrana LTA operando con flujo en contracorriente.	72
Figura 3.2.2-a	Fracción molar de He en el lado de la coraza de Hernández <i>et al.</i> (◇), Hussain <i>et al.</i> (○), este trabajo (■) contra la relación de tiempos espaciales.	75
Figura 3.2.2-b	Fracción molar de O ₂ en el lado del tubo contra la relación de tiempos espaciales.	76
Figura 3.2.3-a	Coefficientes de transferencia de masa promediados en las regiones del tubo (■) y la coraza (□) y contra la relación de tiempos espaciales.	79
Figura 3.2.3-b	Números adimensionales de Péclet y Sherwood para He, O ₂ y N ₂ en la regiones de la coraza (□) y tubo (■) contra la relación de tiempos espaciales.	82
Figura 3.3.1-a	η_{N_2} (□), η_{H_2} (●) y η_{CH_4} (◇) en estado estacionario contra l^N cuando $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=1$ con membrana LTA.	84
Figura 3.3.1-b	Concentraciones adimensionales obtenida por Valdés-Parada <i>et al.</i> mediante SND en la región del tubo (◇) y en la región de la coraza (●), y concentraciones adimensionales obtenidas experimentalmente en este trabajo en la región del tubo (◆) y en la región de la coraza (□) contra una longitud normalizada Z/r_2 con membrana LTA.	87
Figura 3.3.2-a	η_{H_2} (■), η_{N_2} (□) y η_{CH_4} (◆) en estado estacionario contra Q_{H_2}/Q_{CH_4} cuando $l^N = 0.8$ obtenidas con membrana LTA.	90
Figura 3.3.2-b	Eficiencias de H ₂ , N ₂ , y CH ₄ cuando $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=2.0$ (circulo hueco), $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=1.0$ (cuadrado relleno), $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=0.5$ (rombo hueco) en estado estacionario contra l^N obtenidas con membrana LTA.	91
Figura 3.3.3-a	Selectividades de H ₂ /CH ₄ (■) e H ₂ /N ₂ (□) contra l^N y Q_{H_2}/Q_{CH_4} .	93
Figura 3.3.4-a	Coefficientes de transferencia de masa promediados en las regiones del tubo (■) y la coraza (□) y contra la longitud normalizada.	97
Figura 3.3.4-b	Números adimensionales de Péclet y Sherwood para H ₂ , CH ₄ y N ₂ en la regiones de la coraza (□) y tubo (■) contra la longitud normalizada de la membrana.	99

Índice de Tablas

Tabla 1-a	Esquema de ventajas y desventajas en el uso de membranas como sistema de separación de gases.	3
Tabla 1.3.2-a	Dimensiones para la estimación de energías de activación de varias moléculas.	20
Tabla 2.2-a	Datos radiales y longitudinales del sistema experimental.	44
Tabla 2.3-a	Parámetros usados para la permeación y separación con LTA.	47
Tabla 3.1.3.1-a	Clasificación del régimen de flujo por el número de Kn (Wang <i>et al.</i> 2013).	55
Tabla 3.1.3.1-b	Coefficientes de transporte para He, H ₂ , O ₂ , N ₂ y CH ₄ obtenidos con membrana de zeolita tipo LTA*.	56
Tabla 3.1.3.2-a.	Comparación de la permeancia de distintos gases en membrana de zeolita tipo LTA obtenidas en este trabajo con otras membranas de zeolita tipo A de la literatura.	64
Tabla 3.3.3-a	Comparación de la selectividad de H ₂ en distintos tipos de membrana.	95

Nomenclatura

A^{Mem}	Área de membrana
D	Difusividad
D_{AB}	Difusividad del compuesto A en el compuesto B
D_c	Diámetro cinético molecular
d_e	Diámetro externo del tubo de la membrana
D. E.	Diámetro externo del tubo de vidrio
d_i	Diámetro interno del tubo de la membrana
D. I.	Diámetro interno del tubo de vidrio
$D_{I.T.}$	
$(D_k)_A$	Difusión Knudsen del componente A
d_p	Diámetro de poro principal
d_P	Diámetro de partícula molecular
$F_M^{E.C.}$	Flujo molar a la entrada de la coraza
$F_M^{E.T.}$	Flujo molar a la entrada del tubo
$F_M^{S.C.}$	Flujo molar a la salida de la coraza
$F_M^{S.T.}$	Flujo molar a la salida del tubo
$F_V^{E.C.}$	Flujo volumétrico a la entrada de la coraza
$F_V^{E.T.}$	Flujo volumétrico a la entrada del tubo
$F_V^{S.C.}$	Flujo volumétrico a la salida de la coraza
$F_V^{S.T.}$	Flujo volumétrico a la salida del tubo
\hat{J}	Flux molar
\hat{J}_i	Flux molar del componente i , donde $i=H_2, He, O_2, N_2, CH_4$
$\hat{J}_{i,LC}$	Flux molar del componente i en el lado de la coraza
$\hat{J}_{i,LT}$	Flux molar del componente i en el lado del tubo
\hat{J}_{O_2, N_2}	
k_N	Número de Knudsen
$l^{CUBIERTA}$	Longitud cubierta de la membrana
l^n	Longitud normalizada de la membrana
L^{Mem}	Longitud efectiva de la membrana
l^{TOTAL}	Longitud total de la membrana
M_A	Peso molecular del compuesto A
M_B	Peso molecular del compuesto B
N_A	Número de Avogadro
P	Permeancia
P_i	Permeancia del componente i
P_T	Presión total
ΔP	Cambio de presión

Q_{AIRE}	Flujo volumétrico de aire
$Q_{Aire,Ent.}$	Flujo volumétrico de aire a la entrada del sistema
$Q_{Aire,Ent.}^{CORAZA}$	Flujo volumétrico de aire en la entrada de la coraza
Q_{CH_4}	Flujo volumétrico de metano
$Q_{Ent.}^R$	Flujo volumétrico a la entrada en la región del tubo o coraza
Q_{H_2}	Flujo volumétrico de hidrógeno
Q_{H_2} / Q_{CH_4}	Relación de flujos volumétricos entre H_2 y CH_4
$Q_{H_2-CH_4} / Q_{N_2}$	Relación de flujos volumétricos entre mezcla de H_2/CH_4 y N_2
Q_{He}	Flujo volumétrico de He
$Q_{He,Ent.}$	Flujo volumétrico de He a la entrada del sistema
$Q_{He,Ent.}^{TUBO}$	Flujo volumétrico de He a la entrada del tubo
Q_{He} / Q_{Aire}	Relación de flujos volumétricos entre He y Aire
Q_{N_2}	Flujo volumétrico N_2
$Q_{N_2,Ent.} / Q_{H_2-CH_4,Ent.}$	Relación de flujos volumétricos entre N_2 en la entrada del sistema y mezcla de H_2/CH_4 en la entrada del sistema
Q_{N_2} / Q_{He}	Relación de flujos volumétricos entre N_2 y He
Q_{N_2} / Q_{O_2}	Relación de flujos volumétricos entre N_2 y O_2
R	Constante universal de los gases
r_a	Radio atómico
$\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO}$	Relación de tiempos espaciales entre coraza y tubo
V^{CORAZA}	Volumen de la coraza
V^R	Volumen de la región coraza o tubo
V^{TUBO}	Volumen del tubo
$W - K$	Método Wicke-Kallenbach
$\chi_{H_2,CH_4}^{S.C.}$	Fracción molar de H_2 o CH_4 a la salida de la coraza
$\chi_{H_2,CH_4}^{S.T.}$	Fracción molar de H_2 o CH_4 a la salida del tubo
$\chi_{He}^{S.C.}$	Fracción molar de He a la salida de la coraza
$\chi_{He}^{S.T.}$	Fracción molar de He a la salida del tubo
χ_{He}^{TUBO}	Fracción molar de He en el tubo
$\chi_i^{S.C.}$	Fracción molar del componente i a la salida de la coraza
$\chi_i^{S.T.}$	Fracción molar del componente i a la salida del tubo
$\chi_M^{S.C.}$	Fracción molar a la salida de la coraza
$\chi_M^{S.T.}$	Fracción molar a la salida del tubo
$\chi_{N_2}^{S.C.}$	Fracción molar de N_2 a la salida de la coraza
$\chi_{N_2}^{S.T.}$	Fracción molar de N_2 a la salida del tubo
$\chi_{N_2}^{TUBO}$	Fracción molar de N_2 en el tubo
$\chi_{O_2,N_2}^{S.C.}$	Fracción molar de O_2 o N_2 a la salida de la coraza
$\chi_{O_2,N_2}^{S.T.}$	Fracción molar de O_2 o N_2 a la salida del tubo
$\chi_{O_2}^{TUBO}$	Fracción molar de O_2 en el tubo
α	Radio de poro

ε^M	Espesor de la membrana
η	Eficiencia de permeado
λ	Trayectoria libre media
μ	Viscosidad
π	3.1416
ρ	Densidad
σ_{AB}	Diámetro de colisión
τ^E	Tiempo espacial
Ω_{AB}	Integral de colisión

*Números
adimensionales*

Re	Reynolds
$Pé$	Péclet
Sc	Schmidt
Sh	Sherwood

Capítulo I

Introducción

Una membrana es una barrera física entre dos fases, que actúa de forma activa o pasiva al transporte de materia entre las fases, debido a una fuerza motriz (Tavolaro & Drioli, 1999). Como una primera clasificación, las membranas pueden dividirse en dos grupos: membranas biológicas y membranas artificiales (Koros *et al.*, 1996). Este último término puede ser aplicado a todas las membranas hechas por el hombre con materiales naturales (modificados por el hombre) y sintéticos (membranas sintéticas). Las membranas sintéticas pueden ser divididas en: orgánicas (hechas con polímeros) e inorgánicas (hechas con alúmina, metales, etc.). Las membranas sintéticas también pueden ser clasificadas como “simétricas” o “asimétricas”. Las membranas simétricas están compuestas por un solo material o por una composición y estructura morfológica única (a veces se les llama “isotrópicos”). Las membranas asimétricas están constituidas por dos o más planos estructurales de diferente morfología, y el tamaño de los poros cambia de una superficie de la membrana a otra (a veces se les llama “anisotrópicos”). Estas membranas están caracterizadas por poseer una delgada capa de material poroso o no poroso en la superficie de la membrana, mediante la cual se realiza la separación (Tavolaro & Drioli, 1999). Las zeolitas son sólidos tridimensionales, microporosos, cristalinos con estructuras bien definidas que contienen Al, Si y O en su estructura

normal. Son clasificadas de acuerdo a su estructura como simétricas, con un código de identificación de tres letras, usado por la International Zeolite Association (IZA)(Nagy *et al.*, 1998).

El desarrollo científico y tecnológico de membranas, representa actualmente una herramienta importante para el diseño de procesos industriales sustentables. Desde el punto de vista energético, las membranas son diez veces más eficientes, con un impacto ambiental menor que las opciones térmicas para la desalinización del agua. Esto ha permitido proyectar que la tecnología de separación de gases por medio de membranas aumente cinco veces desde el año 2000 hasta el 2020 (Hernández *et al.*, 2012). Las membranas poliméricas se han utilizado para obtener H₂, O₂, N₂ y otros gases no condensables. Sin embargo, el factor de separación es aún muy bajo, además sus costos de producción muy altos, debido a la materia prima (cerámicos y, en algunos casos, metales preciosos). Las membranas zeolíticas son una excelente herramienta en la separación de gases, debido a sus propiedades potenciales de malla molecular, áreas superficiales grandes (Bosch & Schiffer., 1988), capacidad de generar en su estructura sitios activos de diferente magnitud, y a sus propiedades de adsorción selectiva debido a los tamaños específicos de poros y cavidades, en el intervalo de tamaño de las diferentes moléculas de interés (Gascon *et al.*, 2013). Los procesos de separación basados en membranas generalmente son, en cuestiones energéticas, más eficientes y ambientalmente más amigables, que los procesos tradicionales de separación; como la adsorción o destilación. Investigaciones de gran relevancia se han enfocado en la producción de membranas altamente permeables y selectivas para la separación adecuada de gases y líquidos a escala industrial (Cacho-Bailo *et al.*, 2014). Un candidato prometedor para la separación y purificación de H₂ y otros gases deseados son las

membranas inorgánicas, que también han mostrado un importante desarrollo en la producción de H₂ (Lu *et al.*, 2007). Esto debido a que estos sistemas, y en particular las membranas zeolíticas, presentan estabilidad térmica, química, mecánica, además de una alta selectividad hacia la separación de H₂. Es debido a su función de “tamiz molecular” que las membranas zeolíticas son capaces de discriminar los componentes de una mezcla gaseosa o líquida (Kang Li, 2007). La purificación y separación de gases mediante permeación con membranas tiene bastantes ventajas, así como desventajas, ambas se muestran en la Tabla 1-a.

Tabla 1-a Esquema de ventajas y desventajas en el uso de membranas como sistema de separación de gases.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bajos costos de inversión ➤ Facilidad de operación ➤ El sistema del módulo de la membrana posee un bajo peso y eficiencia espacial del sistema ➤ Facilidad de operación ➤ El uso de sistemas operativos es mínimo ➤ Sin partes móviles ➤ Fácil instalación ➤ Flexibilidad ➤ Bajo impacto ambiental ➤ Rentabilidad ➤ Facilidad para incorporar avances en el campo de las membranas 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Se requiere tener un flujo completamente limpio. Por lo que en muchos casos partículas sólidas y líquidos, deben ser removidos. ➤ Debido a su naturaleza modular, existen pocos recursos y proyectos enfocados al escalamiento asociado con instalaciones de membranas. ➤ Debido a que las membranas requieren presión como fuerza motriz del proceso, se requieren considerables cantidades de energía para la compresión del gas.

La tecnología de membranas aplicada a separación de gases incluye: la permeación de gases, la ultrafiltración y la pervaporación, entre otros procesos. Estas separaciones se basan en la rapidez con la que se transfieren los solutos a través de una membrana semipermeable. Mediante el proceso de permeación, los componentes se transfieren selectivamente a través de la membrana zeolítica (Hernández *et al.*, 2012). El flujo de permeación de cada componente está determinado por las características del componente, el tamaño de poro, las propiedades de adsorción de la membrana y sus características, y de la diferencia de presión parcial del componente gaseoso a través de la membrana (en el caso de permeación con el método ΔP). Más que en una barrera absoluta para un solo componente, la separación se basa en la diferencia de los flujos que permean, por lo tanto, el componente recuperado a través de la membrana (el permeado) nunca es 100% puro (Kohl & Nielsen, 1997). Es importante mencionar que cuando la permeación no se realiza por el método de Wicke-Kallenbach (W-K) es necesaria una presión parcial finita como fuerza motriz, de modo que una porción del componente permeado se retiene en el gas de residuo, por lo que una recuperación de 100% tampoco es posible (Kohl & Nielsen, 1997).

Antes de abordar el tema a desarrollar para difusión, permeación y separación de gases en membranas zeolíticas, es necesario revisar antecedentes y las investigaciones más relevantes sobre la separación de gases con membranas, así como, los mecanismos mediante los cuales se difunden los gases.

1.1 Generalidades

La separación de gases usando membranas poliméricas fue reportada por primera vez hace 180 años por Mitchell en un estudio con una mezcla de H_2 y CO_2 . En 1866 Graham

propuso que la permeación involucra un mecanismo de solución-difusión, mediante el cual las moléculas permeadas primero se disuelven en la parte superior de la membrana, donde difunden a través de los poros de la membrana. La primera aplicación exitosa de un sistema de membranas para procesos de separación ocurrió en 1970, y fue con membranas poliméricas para separar H_2 , a partir de corrientes de amonio gaseoso (Baker *et al.*, 2004).

La separación de H_2 a partir de gases supercríticos¹, como CH_4 , CO y N_2 se obtiene fácilmente con membranas poliméricas, debido a que H_2 tiene un alto coeficiente difusivo (el cual depende del sistema en que difunde) en relación al resto de las moléculas, excepto He. Los factores de solubilidad son favorables para H_2 , debido a que dominan las contribuciones difusivas y permite, en general, una alta selectividad. Por ejemplo, la selectividad H_2/CH_4 de algunas membranas rígidas de poliamidas es cerca de 200 (Lu *et al.*, 2007). Como ejemplo, en 1977 Monsanto realizó el primer estudio completo de un separador de membrana a escala, ajustando la relación H_2/CO . Después en 1979 utilizó membranas poliméricas para la producción de CH_3OH a partir de gases de síntesis, con lo que publicó un estudio en planta que produciría 378 millones de L/año de CH_3OH , y comercializó módulos de membranas con fibra hueca como separadores (Burmester & Carter, 1983). De 1979 a 1982 estos separadores fueron evaluados en varias refinerías de purificación de H_2 (Bollinger *et al.*, 1982). El éxito de esas pruebas piloto estableció la viabilidad comercial de la separación de gases con membranas.

Algunas compañías industriales que ofrecen sistemas comerciales de membrana a escala son Air Products and Chemical, Inc. cuya aplicación principal es para separar He, H_2 , N_2 , O_2 y CO_2 . Union Carbide, hoy Praxair, tiene entre sus principales aplicaciones la de

¹ Gases supercríticos: Gases que después de alcanzar su temperatura y presión críticas poseen una viscosidad más baja y un coeficiente de difusión más elevado.

separar H₂, O₂ y N₂. Dow (Generon), llamada en la actualidad Generon IGS (Innovate Gas Systems), se enfoca en la separación de aire. DuPont utiliza estos sistemas de membrana para separar He e H₂; en México existen algunas plantas de esta compañía. En el campo de separación de aire, la mejora económica de los procesos basados en membranas ha impulsado en gran manera la unión entre los proveedores de gas industrial con los proveedores de membranas. Esta tendencia ha sido señalada por Prasad *et al.* (1994), quienes proporcionaron la cronología descrita en la Figura 1.1-a. En conclusión, la tecnología de membranas aplicada a la industria ha demostrado tener una tendencia, cada vez mayor, como primera opción para el uso a escala industrial.

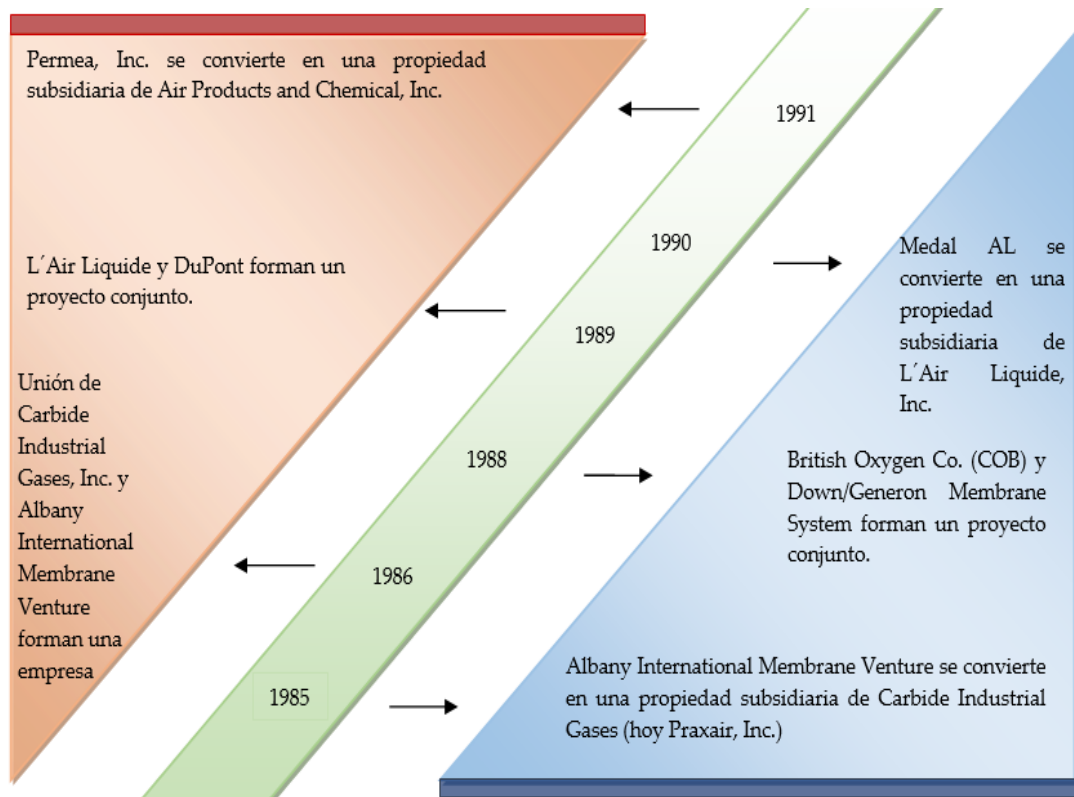


Figura 1.1-a Cronología del desarrollo económico de los procesos basados en membranas

1.2 Aplicaciones y Costos

Separación de H₂

H₂ es una molécula gaseosa, pequeña y no condensable a temperatura ambiente, con alta facilidad para permear, en comparación con otros gases. Esto es particularmente cierto con polímeros vítreos usados principalmente para fabricar membranas selectivas a H₂. Debido a su permeabilidad selectiva es fácil entender porque la separación de H₂ fue el primer proceso de separación de gases desarrollado. En el campo del consumo mundial de energía se predice que para el año 2050 será, aproximadamente, el doble del actual (Ockwing & Nenoff, 2007). Sin embargo, existen varios obstáculos entre la producción de H₂, el uso y las capacidades de almacenamiento. Es decir, una tecnología competitiva y sustentable requiere H₂ de alta pureza. Las inversiones globales en el H₂ se han acelerado dramáticamente, en los últimos años y ahora está en el orden de varios billones de dólares americanos. Por ejemplo, durante la administración de G. Bush se destinaron 1.7 billones de dólares americanos a un programa dirigido hacia el avance de la tecnología de H₂, en particular, las celdas de combustible vehiculares. La producción de EUA deberá aumentar aproximadamente 11Mt/año (millones de toneladas americanas por año) a 265 Mt/año (millones de toneladas americanas por año) para satisfacer las necesidades de transporte proyectadas en EUA en el año 2020 (Dresselhaus *et al.*, 2003). Un estudio reciente asume que habrá más de 6, 000,000 de automóviles alimentados por H₂ en Europa en el año 2020 (Bennaceur *et al.*, 2005). En el año 2007, Japón anunció sus planes de introducir cerca de 4,000 estaciones de combustible de H₂ y 5, 000,000 vehículos con celdas de combustible para el año 2020, junto con un sistema

de cogeneración de celdas de combustible con una capacidad de 10 GW (Bennaceur *et al.*, 2005). Quizás el mejor ejemplo para una economía de H₂ es Islandia, quien ha establecido como meta una completa transición hacia el H₂ como principal combustible para el año 2030. Shell Hydrogen estima que una red de estaciones de aprovisionamiento de H₂ costaría unos US\$ 20,000 millones para EUA y Europa, y aproximadamente US\$ 6,000 millones para Japón. La proyección de costos de generación de H₂ que provee ITM Power (AIM: ITM), compañía de almacenamiento de energía y combustibles limpios, en Europa es de EUR9.90 /kg en 2015 y EUR5.50 /kg en 2025. En este escenario, H₂ promete fomentar la diversidad de energías en distintas naciones, como una propuesta ambientalmente amigable.

Separación de He de gas natural

En la naturaleza He constituye una proporción mínima (< 5%) de algunas corrientes de gas natural. Usualmente es recuperado mediante un proceso de dos etapas: en la primera se recupera un crudo concentrado de He (cerca del 50%) de una corriente de gas natural, en la segunda se purifica He a un producto de alta pureza (> 99.99% de He grado A). Se han evaluado (Choe *et al.* 1988) diversos procesos híbridos para lograr su recuperación y su purificación en una sola operación. El proceso más atractivo económicamente es un sistema híbrido que combina criogenia, adsorción por oscilación de presión (AOP) y separación con membranas para producirlo con pureza de 99.99% a partir de gas natural diluido. Al inicio del proceso dicha corriente se enfría a -51 °C para condensar los hidrocarburos más pesados. Después, el gas se enfría hasta -151 °C para condensar la mayor parte de CH₄ y algo de N₂. En este punto el gas contiene 30-35% de He. Posteriormente se utiliza una membrana para separar He del gas natural,

produciendo una corriente con 95% de He. AOP se usa para aumentar esta corriente a pureza de grado A.

Separación de O_2 y N_2 de aire

Por mucho, el proceso de separación de gases más usado en la actualidad, es la producción de N_2 a partir de aire (Baker 2004). Las primeras membranas usadas para este proceso estaban basadas en poli(4-metil-1-pentano) (TPX) y etil celulosa. Se requiere una alta selectividad de O_2/N_2 para obtener un proceso de producción de N_2 rentable. Todas las membranas selectivas a O_2 , incluso membranas con selectividad O_2/N_2 menor que 2, son capaces de producir 99% de N_2 aunque en muy bajas cantidades. La venta de N_2 se debe, principalmente, a la compra de cilindros de gas y de N_2 líquido, pero una vez que el consumo excede los 5,000 scfd (standard cubic feet/day) de N_2 , las membranas se convierten en la alternativa de menor costo. Esto es particularmente cierto cuando se requiere N_2 con una pureza entre 95% y 99%. Un proceso con membrana para separar N_2 del aire, inevitablemente producirá una corriente de aire enriquecida con O_2 como subproducto. En ocasiones ese subproducto llega a contener hasta 35 % de O_2 . Sin embargo, aún con varias etapas de separación con membranas, con selectividad O_2/N_2 de 8 y una diferencia de presión ilimitada, solo se producirá una corriente con un 68% de O_2 , debido a que son moléculas de diámetro cinético parecido, lo que complica la separación con membranas con el mismo tamaño de poro. La tecnología más competente para producción de O_2 puro es el producido mediante un proceso criogénico. Una comparación de los costos de aire enriquecido de O_2 producido mediante membranas y mediante separación criogénica demuestra que la separación con membranas es, en general, menos competitiva que la separación

criogénica. (Baker *et al.*, 2004). En 1991, Bhide & Stern publicaron dos estudios sobre el costo de producción de aire enriquecido en O_2 mediante procesos con membranas poliméricas de goma de silicón poli(óxido de fenileno) en el intervalo de varias permeabilidades y selectividades de O_2/N_2 . Proponen módulos de membrana de bajo costo (US\$54/m²) y membranas compuestas por capas de separación (goma de silicon) extremadamente delgadas y selectivas (1,000Å), que están constituidos por materiales cuyas selectividades de O_2/N_2 se encuentran entre 3 y 4 y sus permeancias entre 50 y 500, y que podrían producirse con un costo aproximado de US\$30-40/ton. La producción de estos módulos de membrana de alto rendimiento, aún se encuentra fuera del límite de la tecnología actual, pero abre una posibilidad a diversas aplicaciones con membranas en el futuro.

1.3 Mecanismos y Ecuaciones de Transporte

La separación de gases en mezcla se obtiene con base en la diferencia de sus masas moleculares, tamaño o forma, o en la diferencia en afinidad de las moléculas gaseosas a la superficie de la membrana. Asumiendo que los poros en las membranas están constituidos por capilares, el transporte difusivo a través de la membrana puede ser descrito mediante la teoría cinética de los gases.

En general, hay cuatro mecanismos de transporte molecular a través de membranas que se resumen como sigue (Bird *et al.*, 2013) (Figura 1.4.1-a):

- (a) Flujo viscoso. Ocurre cuando la trayectoria libre media es mucho más pequeña que el tamaño del poro, la difusión del gas ocurre debido a las colisiones

molécula-molécula. Si un gradiente de presión es aplicado al poro, el flujo laminar existe. Por lo que el flux molar de los gases puede ser descrito con la ecuación de Hagen-Poiseuille (Li, 2007).

- (b) Régimen de flujo Knudsen. Ocurre cuando la trayectoria libre media de la molécula de gas es mucho más grande que el radio del poro de la membrana. En este caso las colisiones de las moléculas con las paredes del poro son más frecuentes que las colisiones entre moléculas. Este mecanismo, generalmente predomina en membranas macroporosas y mesoporosas (Li, 2007).
- (c) Por difusión ordinaria, que es el transporte molecular de una sustancia con respecto a otras, debido a su movimiento molecular y está descrita por las ecuaciones de Maxwell-Stefan (Bird *et al*, 2013).
- (d) Por difusión superficial, es decir, la reptancia de moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie de los poros (Bird *et al*, 2013). La difusión superficial ocurre cuando las especies permeadas muestran una fuerte afinidad por la superficie de la membrana y se adsorben a lo largo de las paredes del poro a temperatura suficientemente bajo y/o alta presión. Cuando las moléculas adsorbidas son móviles, la difusión superficial no ocurre (Li, 2007). Este tipo de flujo ocurre en paralelo con otros mecanismos de transporte, como Knudsen y flujo viscoso (Kärger,1992).

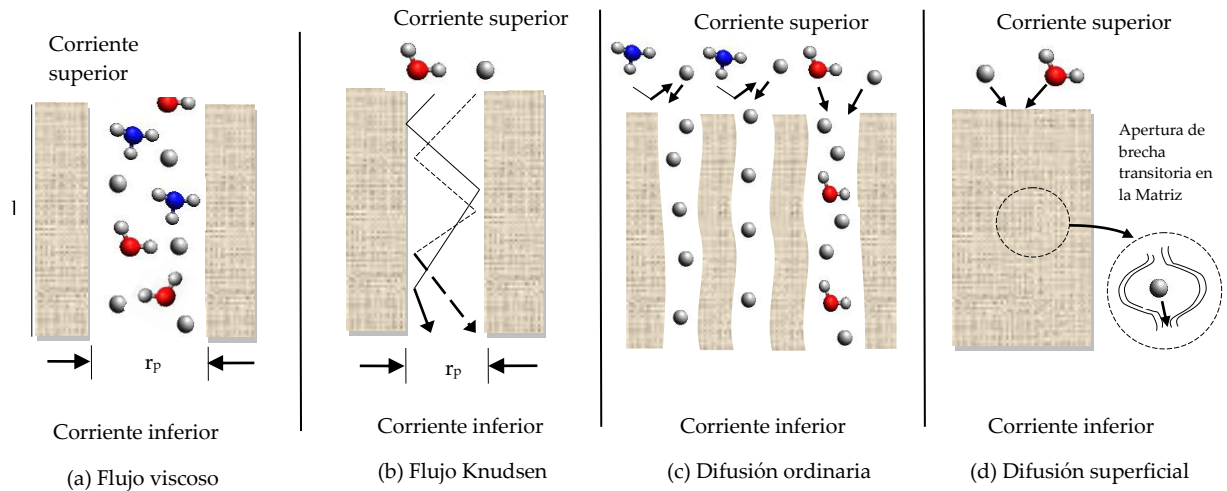


Figura 1.3.-a Mecanismos de transporte molecular a través de membranas.

Existe otro mecanismo de transporte molecular que es la difusión activada gaseosa, ocurre cuando las moléculas permeadas son del orden de magnitud del diámetro del poro en la membrana. La difusión se mejora con el aumento de temperatura, este efecto es bastante marcado en este tipo de difusión por lo que puede describirse en términos de la ecuación de Arrhenius (Sea *et al.*, 1996).

En el caso de capilares de tamaño uniforme, se ha encontrado que, dependiendo de la magnitud relativa del radio del poro, r_p , y la trayectoria libre media de las moléculas, λ , las moléculas del gas atraviesan el capilar mediante alguno de los mecanismos descritos arriba. λ es la distancia que recorre una molécula entre dos colisiones consecutivas y se estima a partir de la teoría cinética de los gases (Bird *et al.*, 2013; Kikoin & Kikoin, 1979), para un gas de esferas duras a baja densidad, en donde los gradientes de presión, temperatura y velocidad son pequeños, expresiones para la trayectoria libre media y la velocidad molecular promedio están dados por las ecuaciones 1.3-1 y 1.3-2

$$\lambda = \frac{\text{Trayectoria total}}{\text{No. de Colisiones}} = \frac{K_B T}{\sqrt{2}\sigma^2 p} = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}d_p^2 N_A P} [=] m \quad 1.3-1$$

$$v_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}} [=] \frac{m}{s} \quad 1.3-2$$

en donde K_B es la constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J/K), R es la constante universal de los gases (0.0820562 atm L/mol K) y N_A es el número de Avogadro ($N_A = 6.023 \times 10^{23}$ mol⁻¹), M es el peso molecular (Kg/mol), m es la masa de las moléculas (Kg), σ es el diámetro de colisión (m), p es la presión (atm) y T es la temperatura absoluta (K). De acuerdo a estos parámetros, Liepmann (1961) sugiere que cuando $(r_p/\lambda) < 0.05$, el flujo tipo Knudsen predomina. De acuerdo con Kong & Li (2001), el flujo deslizante se encuentra en el rango de $(r_p/\lambda) = 0.05$ a 3 y el flujo viscoso ocurre cuando $(r_p/\lambda) > 3$. La razón de λ al diámetro de poro d_p (4.2×10^{-10} m) es llamada número de Knudsen.

$$k_N = \frac{\lambda}{d_p} \quad 1.3-2$$

Un ejemplo de flujo tipo Knudsen es el transporte de gases rarificados. A partir de la teoría cinética de los gases se obtiene la ecuación para el flujo molar, para un tubo largo capilar de radio α de la siguiente forma

$$N_A = -\frac{8a}{3} \frac{1}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \frac{dp_A}{dz} = -\frac{8a}{3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \frac{dc_A}{dz} \quad 1.3-3$$

Aquí p_A es la presión parcial de la especie A en cualquier mezcla. Nótese que la ecuación anterior establece que el transporte de cualquier especie individual en estas condiciones limitantes no es afectado por la presencia de otras especies. Así, la velocidad de flujo molar total en un tubo es proporcional al cubo del radio del tubo y al inverso de la raíz cuadrada del peso molecular. Esta dependencia con respecto al peso molecular se conoce como *ley de Graham*.

De la ecuación anterior puede definirse la “difusividad de Knudsen” D_{K_A} como

$$D_{K_A} = \frac{8a}{3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad 1.3-4$$

y volver a escribirse de la siguiente forma

$$N_A = -D_{K_A} \frac{dc_A}{dz} \quad 1.3-5$$

Sin embargo, esto debe considerarse como una difusividad binaria para la especie A con respecto al medio poroso que no es consistente con la ley de Fick, debido a que la densidad de flujo molar no contiene el término convectivo. Como resultado, D_{K_A} no es una propiedad de estado, conteniendo como se observa, el radio α del tubo. Para permitir la naturaleza tortuosa de los canales en un medio poroso y el área limitada de la sección transversal disponible para flujo, la expresión de la densidad de flujo debe modificarse aún más, de forma

$$\langle N_A \rangle = -D_{K_A}^{ef} \frac{dc_A}{dz} \quad 1.3-6$$

donde

$$D_{K_A}^{ef} = (\varepsilon/\tau) D_{K_A} \quad 1.3-7$$

y $\langle N_A \rangle$ es la densidad de flujo molar basada en la sección transversal total del medio poroso. En esta expresión ε es el espacio fraccionario libre en el material poroso, y τ es el factor de tortuosidad. Como una alternativa a la ecuación (1.3-7) para la difusividad efectiva de Knudsen, el cuerpo gaseoso puede tratarse como una colección de grandes esferas inmóviles y usar la teoría cinética de Chapman-Enskog (Bird *et al.*, 2013).

Los coeficientes de transporte a través de un medio poroso, tal como lo es una membrana zeolítica, pueden ser determinados mediante un balance de masa y haciendo uso de ecuaciones de la teoría cinética de gases (el método está descrito en el apéndice A), como se muestra a continuación.

La permeancia es un coeficiente en el que se asume que el transporte ocurre en dos direcciones, hacia el lado de la coraza y hacia el lado de tubo, de modo que en cada lado se tiene una fracción molar (Figura 1.4.1-b), derivada del balance de masa.

$$\chi_i^{SC} = \frac{F_M^{ET} - F_M^{ST} \chi_i^{ST}}{F_M^{SC}} \quad 1.3-8$$

$$\chi_i^{SC} = \frac{F_M^{EC} \chi_i^{EC} - F_M^{ST} \chi_i^{ST}}{F_M^{SC}} \quad 1.3-9$$

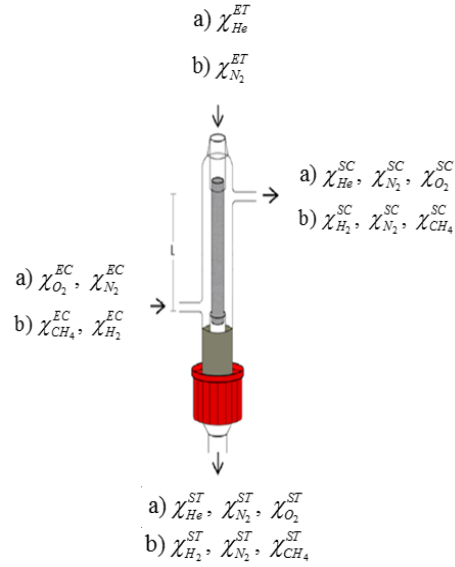


Figura 1.3-b Esquema del balance de masa y fracciones molares obtenidos en el sistema de permeación y separación (Hernández *et al.* 2015).

El cálculo del flux molar permeado por componente en la membrana requiere de las ecuaciones anteriores de fracción molar. La Ec. 1.3-10 y la Ec. 1.3-11 definen el flux del componente del lado del tubo y el flux del lado de la coraza, respectivamente.

$$\hat{J}_{i,LT} = \frac{F_M^{ST} \chi_i^{SC}}{A^{Mem}} [=] \frac{mol}{s \cdot cm^2} \quad 1.3-10$$

$$\hat{J}_{i,LC} = \frac{F_M^{SC} \chi_i^{ST}}{A^{Mem}} [=] \frac{mol}{s \cdot cm^2} \quad 1.3-11$$

donde:

$$A^{Mem} = \pi \cdot L^{Mem} \cdot D_{i.T.}$$

En el caso de permeancia con el método de W-K, el cambio de presión entre ambos lados de la membrana es nulo ($\Delta P=0$), y la presión total del sistema es la atmosférica ($P_T = 0.76$ atm, en el caso de la ciudad de México), la temperatura se mantuvo constante a 20 °C, la permeancia de He, N₂ y O₂ se obtuvo con las ecuaciones 1.3-12 y 1.3-13.

$$P_{He} = \frac{\hat{J}_{He}}{P_T (\chi_{He}^{ST} - \chi_{He}^{SC})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad 1.3-12$$

$$P_{O_2, N_2} = \frac{\hat{J}_{O_2, N_2}}{P_T (\chi_{O_2, N_2}^{SC} - \chi_{O_2, N_2}^{ST})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad 1.3-13$$

Los valores de permeancia para H₂, N₂ y CH₄ a partir de una mezcla ternaria se obtienen de las ecuaciones 1.3-14 y 1.3-15.

$$P_{N_2} = \frac{\hat{J}_{N_2}}{P_T (\chi_{N_2}^{ST} - \chi_{N_2}^{SC})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad 1.3-14$$

$$P_{H_2, CH_4} = \frac{\hat{J}_{H_2, CH_4}}{P_T (\chi_{H_2, CH_4}^{SC} - \chi_{H_2, CH_4}^{ST})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad 1.3-15$$

El modo de operación más eficiente está determinado por el porcentaje de permeación del componente cuando el sistema es operado con flujo a contracorriente (CC) con la Ecuación 1.3-16 o en paralelo (P) con la Ecuación 1.3-17 (Figura 1.4.1-c).

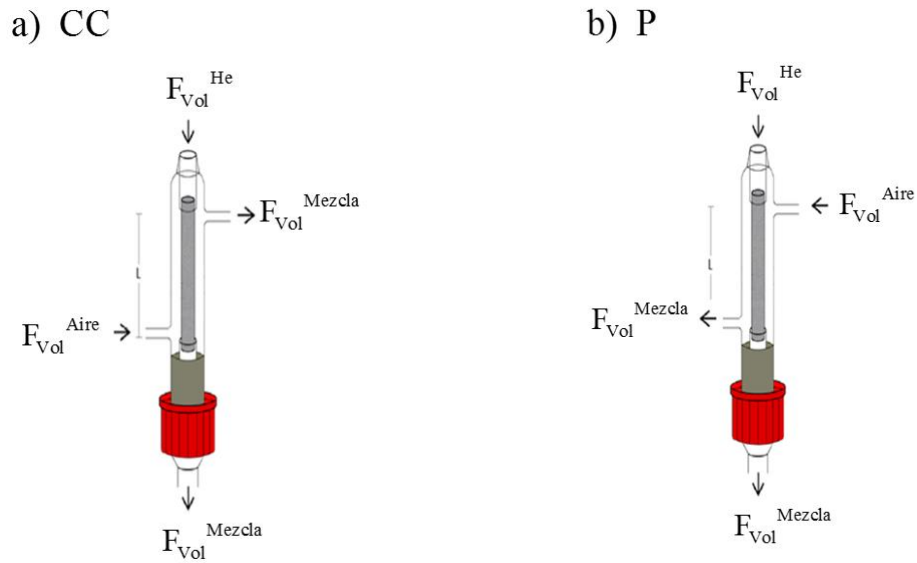


Figura 1.3-c Esquema del sistema de permeación y separación operando en modo a) CC y b) P (Modificado de Hernández *et al.* 2015).

$$\% P_{He}^{CC} = \frac{P_{He}^{CC}}{P_{He}^{CC} + P_{He}^P} \cdot 100 \quad 1.3-16$$

$$\% P_{He}^P = \frac{P_{He}^P}{P_{He}^P + P_{He}^{CC}} \cdot 100 \quad 1.3-17$$

Otro coeficiente de transporte estudiado fue la difusión de los gases a través de los poros. Para el cálculo de la difusividad viscosa global se utiliza la ecuación de Chapman-Enskog, que se obtiene a partir de las bases de la teoría cinética de los gases considerando las difusividades en términos de trayectorias libres medias y colisiones entre moléculas (Ec. 1.3-18).

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} [=] \frac{cm^2}{s} \quad 1.3-18$$

Mientras que la difusividad de Knudsen se calcula con la ecuación:

$$(D_k)_A = 9.70 \times 10^3 \alpha \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad [=] \frac{cm^2}{s} \quad 1.3-19$$

Donde α representa el radio del poro. En este caso $\alpha = 2.10 \times 10^{-8}$ cm .

1.3.1 Tiempo Espacial como Parámetro para Evaluar la Eficiencia de Permeación.

El tiempo espacial, τ^E , ha sido definido como la relación de los volúmenes y de los flujos volumétricos en las regiones del tubo y la coraza, de la siguiente manera.

$$\tau^E = \frac{V^R}{Q_{Ent.}^R} \quad 1.3.1-1$$

donde R indica la región (coraza o tubo), con $V^{CORAZA} = 1.75$ cm³ y $V^{TUBO} = 1.52$ cm³; $Q_{Ent.}^R$ es el flujo volumétrico a la entrada de cada región de la membrana. Por lo que la relación de tiempos espaciales entre la coraza y el tubo es:

$$\frac{\tau^{CORAZA}}{\tau^{TUBO}} = \frac{V^{CORAZA}}{Q_{Aire,Ent.}^{CORAZA}} \frac{Q_{He,Ent.}^{TUBO}}{V^{TUBO}} \quad 1.3.1-2$$

1.3.2 Estimación de las Energías de Activación de Difusión

Para realizar una estimación teórica de las energías de activación, según describen Xiao & Wei, 1992, es necesario realizar dos suposiciones; *i*) Las energías potenciales son atribuidas a las interacciones entre la molécula y los átomos de oxígeno de la zeolita, por lo que las interacciones entre átomos de silicio y cualquier catión son despreciables, no se incluyen las interacciones entre moléculas, y *ii*) La geometría de la zeolita es simple: el poro (o cavidad) es esférico y los átomos de oxígeno se encuentran en la superficie de la cavidad. La entrada del poro es circular y los átomos de oxígeno están distribuidos equitativamente en el perímetro del círculo. La molécula en el poro es modelada como “una esfera (la molécula) dentro de otra esfera (el poro)”. El diámetro de la molécula está determinada por una representación esférica de la molécula, lo que es equivalente constantes de longitud de Lennard-Jones, σ_m . Las moléculas en la entrada del poro son modeladas como “un disco circular (la molécula) en una esfera concéntrica (el poro)”. El diámetro de la molécula es el diámetro mínimo de la sección transversal de la molécula, d_m . Los valores de σ_m y d_m están especificados en la Tabla 1.3.2-a, junto con los valores de las constantes de energía potencial para las distintas moléculas.

Tabla 1.3.2-a Dimensiones para la estimación de energías de activación de varias moléculas.

Molécula	d_m (Å)	σ_m (Å)	ϵ_m/K (K)	σ_m/d_m
Helio	2.6	2.576	10.2	0.99
Hidrógeno	2.89	2.915	30.8	1.01
Oxígeno	3.46	3.433	113	0.99
Nitrógeno	3.64	3.667	99.8	1.01
Metano	3.8	3.78	154	0.99

Las suposiciones anteriores conducen a la siguiente suma de potenciales de Lennard-Jones

$$\Phi_p \approx \sum_{\text{O en el poro}} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_p}{r_p} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_p}{r_p} \right)^6 \right] \quad 1.3.2-1$$

Para la energía potencial en el poro. El número total de iones de oxígeno es 5 para cada uno de los anillos de una zeolita A. La distancia, r_c , del centro del poro al núcleo de oxígeno puede calcularse como:

$$r_p = \frac{1}{2}(d_p + d_o) \quad 1.3.2-2$$

donde d_c es el diámetro del poro y d_o es el diámetro del átomo de oxígeno. En este estudio los valores de d_c y d_o están dados por 4.2 Å y 2.8 Å para 5A según Ruthven, 1984. Las constantes de longitud potencial, σ_c , para cada par de molécula-oxígeno en el canal es:

$$\sigma_p = \frac{1}{2}(d_m + d_o) \quad 1.3.2-3$$

Su correspondiente Σ es

$$\frac{\varepsilon}{R} = \sqrt{113 \frac{\varepsilon_m}{R}} \quad 1.3.2-4$$

donde R es la constante de los gases y 113 es el valor de Σ_o/R para oxígeno (Bird et al., 2001). De igual forma el potencial en la entrada del poro puede ser estimado por:

$$\Phi_e \approx \sum_{\text{O en la entrada}} 4\mathcal{E} \left[\left(\frac{\sigma_e}{r_e} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_e}{r_e} \right)^6 \right] \quad 1.3.2-5$$

Para una zeolita 5A hay 72 átomos de oxígeno en el poro que es una cavidad esférica con un diámetro aproximado de 11.4 Å (Breck, 1974; Barrer, 1978). Entonces r_i y r_e se pueden estimar por:

$$r_e = \frac{1}{2}(d_e + d_o) \quad 1.3.2-6$$

$$\sigma_e = \frac{1}{2}(d_m + d_o) \quad 1.3.2-7$$

Finalmente la energía de activación puede ser estimada por

$$E = \Phi_{\max} - \Phi_{\min} \quad 1.3.2-8$$

donde

$$\Phi_{\max} = \max(\Phi_i, \Phi_c), \quad \Phi_{\min} = \min(\Phi_i, \Phi_c) \text{ para valores dados de } (d_m, \sigma_m) \quad 1.3.2-9$$

1.4 Estado del Arte

En 1989 Gavalas *et al.* depositaron capas amorfas de SiO_2 sobre las paredes de tubos porosos Vycor mediante la oxidación de SiH_4 con reactivos que fluyen en dirección opuesta: SiH_4 se hizo pasar por dentro del tubo, mientras que O_2 se hizo pasar por fuera del tubo. Los dos reactivos difunden en dirección opuesta al otro y reaccionan en las paredes del lado interior del tubo para formar una delgada capa de SiO_2 . Una vez que los poros se saturan, los reactivos ya no están en contacto y la reacción se detiene. A $450\text{ }^\circ\text{C}$ y 0.1 y 0.33 atm depositando SiO_2 y en presencia de O_2 , la reacción se completa en 15 min. Ellos estimaron que el espesor de la capa de SiO_2 es cerca de $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Sus mediciones de permeación de H_2 y N_2 mostraron que la película de SiO_2 fue altamente selectiva a la permeación de H_2 . La razón de flux entre H_2 y N_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ fue variada entre 2,000 y 3,000. Encontraron que aplicando un recocido térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en la membrana se reduce un tanto dicha selectividad. Y que un recocido térmico en presencia de vapor de H_2O disminuye la permeación de N_2 y aumenta la H_2 . Proponen que la permeación de H_2 ocurre mediante el mecanismo de difusión activada.

En 1991 Kitao & Asaeda sintetizaron membranas cerámicas de SiO_2 sobre alúmina por el método de sol-gel y CVD, para estudiar la separación de gases a alta temperatura. Obtuvieron que las razones de permeabilidad de H_2/N_2 e H_2/N_2 fue notablemente mejorado después del tratamiento de CVD. Las permeaciones de He e H_2 fueron llevadas a cabo por difusión activada. Encontraron que las energías de activación de estas dos moléculas son mayores en las membranas después del tratamiento de CVD, que las energías de activación de aquellas muestras preparadas por el método sol-gel.

Kim & Gavalas en 1995 depositaron delgadas capas de SiO_2 en la superficie porosa de cristales Vycor, alternando deposiciones en fase vapor con SiCl_4 y H_2O . Su membrana preparada por esa técnica tiene una permeancia de H_2 de $0.3\text{-}0.4 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{min cm}^2 \text{ atm})$ y una selectividad de H_2/N_2 de 500-1,000 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. La dosificación de SiCl_4 en cada ciclo de silación, la concentración inicial de grupos OH en la superficie y la temperatura de reacción influyen significativamente en el espesor de la capa depositada. Encontraron que después de dos semanas de calentamiento a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo 3 atm de vapor de agua, la permeancia de H_2 de la membrana disminuye cerca de un 20%, y la selectividad aumenta a más de 2,000. Además, las propiedades de su membrana después de ese tratamiento hidrotermal son superiores a las de las membranas preparadas con flujo constante.

En 1996 Sea *et al.* elaboraron membranas cerámicas con TEOS (tetra-ortosilicatos) sobre α y γ - Al_2O_3 por CVD, hicieron permear gases puros (CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$). Sus resultados muestran que la permeación de H_2 es mayor en membranas hechas con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que las hechas con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la permeación de H_2 predomina la difusión activada, debido a su diámetro molecular, mientras que para el resto de los gases predomina la difusión Knudsen.

En 1996 Morooka *et al.* sintetizaron membranas de sílice usando como soporte un tubo de α -alúmina de 2.5 mm de diámetro externo y 1.9 mm de diámetro interno, usaron la membrana para la separación de H_2 a alta temperatura. La estructura del poro en su tubo fue como sigue: distribución de tamaño, 110-180 nm, tamaño promedio 150 nm, y porosidad, 0.4-0.55. Los macroporos del tubo fueron saturados con sílice de la descomposición térmica de tetraetilortosilicio a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Para mejorar la fase de cobertura de huecos en la deposición, el reactivo fue evacuado constantemente a través

de las paredes porosas de soporte. Los resultados de permeación de H_2 con la membrana sintetizada fueron del orden de $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la permeación de N_2 la encontraron por debajo de $10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Usaron su membrana para separar H_2 en presencia de HBr y abundante vapor a $200\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ en un proceso de descomposición termoquímica de agua. La permeancia de H_2 a partir de una mezcla $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-HBr}$ fue cercana a la obtenida con H_2 puro y la de H_2O fue más pequeña que la del límite de detección en su estudio, $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Eso significa que su permselectividad de H_2 a agua fue al menos 100. Las moléculas de HBr no pueden permear la membrana debido a su tamaño grande y su permeancia estuvo por debajo de $10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. La membrana es duradera en una atmosfera de $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-HBr}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

En 1997 Coronas *et al.* prepararon membranas de zeolita ZSM-5 con propiedades reproducibles mediante síntesis in situ en soportes tubulares porosos de α y γ -alúmina. Obtuvieron que la permeación de gases puros de H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ aumenta con la temperatura, pero algunos gases exhiben una permeación máxima o mínima y que las selectividades ideales más altas obtenidas a temperatura ambiente fueron 299 para N_2/SF_6 , 392 para $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ y 2,820 para $\text{H}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Sus membranas pueden separar mezclas de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{H}_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ y $\text{H}_2/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Todas las separaciones selectivas de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ tienen una separación máxima en función de la temperatura y son más altas que las separaciones ideales porque $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ inhibe la permeación de $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Por lo que la separación no es debida a una selectividad por tamaño, pero si lo es por bloqueo del poro. Obtuvieron que la dependencia de la permeación y separación selectiva de gases puros con la temperatura está marcada por la ubicación de los cristales zeolíticos, y la ubicación está determinada por el método de

preparación. Las selectividades ideales también dependen fuertemente del método de preparación. Cuando la zeolita forma una capa continua en el interior del tubo soporte, las permeaciones de *i*-C₄H₁₀ puro son más rápidas que las de *n*-C₄H₁₀ puro, por lo que las permeaciones de gases puros no están determinadas solamente por el tamaño molecular. El comportamiento que encontraron en sus permeaciones lo atribuyen a la permeación a través de los poros no zeolíticos en paralelo con los poros zeolíticos, este hecho lo determinaron mediante pruebas de temperatura. Al aumentar la temperatura se supondría que se debería de aumentarse la permeación de las moléculas más pequeñas, sin embargo no ocurre, aún moléculas de un tamaño cercano al del poro aumenta su permeación.

En 1998 de Vos & Verweij realizaron mejoras en el proceso de fabricación de membranas de sílice, principalmente en el uso de técnicas de sala limpia, con lo que obtuvieron membranas de sílice sin defectos mesoscópicos detectables, lo que resultó en un mejoramiento significativo en las propiedades de transporte. Sus membranas soportadas fueron calcinadas a 400 °C, poseían un espesor de 30 nm y mostraron una permeancia a H₂ a 200 °C de 2×10^{-6} mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹, y permeancias de CH₄ más de 500 veces más pequeña que la de H₂. Moléculas de mayor tamaño que CH₄ fueron completamente retenidas. Sus membranas de sílice calcinadas a 600 °C no muestran un flux de CH₄ detectable, pero sí una permeancia de H₂ de 5×10^{-7} mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹ a 200 °C.

En 1998 Sea *et al.* sintetizaron una membrana de sílice con base de carburo sobre los macroporos de un tubo de α -alúmina como soporte, por deposición química de vapor de tri-isopropilsilano a 700-800 °C con un flujo forzado a través de los poros de la pared. Obtuvieron que todos los gases, a excepción de H₂O, permean a través de la membrana

mediante difusión Knudsen principalmente, a temperaturas de permeación entre 50-400 °C. Reportaron una permeancia de H₂ de $(5-6) \times 10^{-7}$ mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹ a 50-400 °C.

En 1998 van de Graff *et al.* realizaron experimentos de permeación con membranas Silicalita-1 soportadas en discos de acero inoxidable. Estudiaron la permeación de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ y *n*-C₄H₁₀ entre -3.15 y 352 °C a presiones entre 10 y 425 kPa, el flujo volumétrico total a la entrada del sistema fue de 100 mL/min. Compararon los valores de permeación obtenidos con dos métodos: Continuo y W-K. Los resultados indican que el gas de arrastre influye significativamente ($P_{C_2H_6}$ con método continuo = 5.1×10^{-7} mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹ y $P_{C_2H_6}$ con método W-K = 3.8×10^{-7} mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹) en la permeación y que este efecto depende de la naturaleza del gas (diámetro cinético y masa molecular) en la cantidad permeada. También obtuvieron que a bajas temperaturas la permeación esté controlada por el gradiente de concentración de la fase adsorbida. En estos resultados el gas de arrastre no se considera inerte, puesto que éste también permea, afectando la permeación de los otros gases. Los experimentos de modo continuo demostraron que no existe flujo viscoso; esto lo comprobaron porque en los experimentos con método continuo fueron desarrollados bajo una diferencia de presión absoluta permanente y observaron que la permeancia es independiente de la diferencia de presión. Si el flujo viscoso existiese, la permeancia determinada con el método de flujo continuo debería incrementarse por la diferencia de presión. Lo anterior no puede ser demostrado con los experimentos W-K, debido al aumento de difusión del gas de arrastre ocasionado por la alta temperatura. En los experimentos W-K la difusión está controlada por mecanismo Knudsen. Un año después (van de Graff *et al.*, 1999) con el mismo tipo de membrana realizaron experimentos de permeación de He y Ne en un intervalo de temperaturas de -73 a 327 °C con la finalidad de obtener más información acerca de los mecanismos de

permeación de estos componentes que se adsorben débilmente a la superficie de la membrana. Ellos proponen que la permeación se realiza a partir de tres contribuciones: permeación a través de poros no zeolíticos, difusión superficial ($E_a^s = 4-5 \text{ kJ mol}^{-1}$) y difusión activada gaseosa ($E_a^g = 17-18 \text{ kJ mol}^{-1}$), a través de los poros zeolíticos.

En 1999 Shiflett & Foley mediante deposición ultrasónica crearon una pequeña capa de polímero en un soporte tubular macroporoso de acero inoxidable. Sintetizaron la membrana mediante pirolisis a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, usando alcohol polifurfurílico como precursor de los poros de carbono. Obtuvieron las siguientes permeancias en $\text{mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 1.8×10^{-12} para N_2 , 5.6×10^{-11} para O_2 , 3.3×10^{-10} para He y 6.1×10^{-10} para H_2 . Las permeancias fueron probadas en un rango de presiones de 300 a 7,000 KPa, encontrando que las permeaciones fueron independientes de la presión, lo que indica que no existe flujo Poiseuille a través de la membrana.

En 1999 Xu *et al.* sintetizaron membranas tubulares de perovskitas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Desarrollaron un modelo matemático para evaluar la eficiencia de la membrana en la permeación de O_2 . Modelaron el flux de permeación de O_2 en función de la longitud y del espesor de la membrana tubular. Con base en sus resultados modelados concluyeron que el flux de permeación de O_2 disminuye cuando aumenta la longitud del tubo. El aumento del flujo volumétrico de aire introducido en la entrada remitirá esta disminución del flux permeado de O_2 debida a la longitud del tubo. Y asimismo, que este flux se puede incrementar mediante la reducción del espesor de la membrana hasta que sea menor que un valor característico.

En 2000 Aoki *et al.* realizaron dos estudios para permeación de gases en mezcla, en el primero³ utilizaron una membrana zeolítica tubular ZSM-5 (Si/Al=25 y 600), la cual fue sometida a un intercambio iónico con cationes H^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} ; hicieron

permear He, H₂, N₂, CO₂, *i*-C₄H₁₀ y *n*-C₄H₁₀ con el método de W-K, usando Ar como gas acarreador a 27 °C y 1 atm. En este estudio los resultados muestran que la relación Si/Al y el tamaño del ion de intercambio afectan la permeación de la siguiente forma: para la membrana con una relación Si/Al de 600. El intercambio iónico solo afecta la permeancia de *i*-C₄H₁₀, aparentemente porque el número de sitios de intercambio es más pequeño; para la membrana con una relación Si/Al de 25 las permeancias individuales aumentan cuando el tamaño del ion de intercambio decrece. En el segundo estudio⁴ utilizaron una membrana tubular de zeolita tipo A con relación Si/Al de 1, para hacer permear mezclas equimolares de gases con vapor de agua, donde la concentración de H₂O fue de aproximadamente 2% mol con el método de W-K; las permeaciones de H₂, He, N₂, O₂ y CH₄ demostraron que existen dos tipos de poros: poros zeolíticos de 0.4 a 0.43 nm de diámetro y poros no zeolíticos. Encontraron que moléculas de tamaño mayor que C₂H₆ no atraviesan los poros zeolíticos, que la separación de los gases en la membrana depende del tamaño de la molécula, afinidad a las paredes de los poros y la hidrofobicidad de las moléculas permeadas.

En 2000 Wang *et al.* prepararon membranas soportadas de carbono usando alcohol furfurílico (AF) como precursor mediante polimerización por deposición de vapor. Los soportes tubulares de γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ o cristal/ α -Al₂O₃ fueron pretratados con un catalizador ácido y expuestos a vapor de AF a 90 °C. Los tubos fueron calentados a 200 °C para formar la red de polímero poli(alcohol furfurílico) y carbonizado lentamente a 600 °C. Los ciclos de polimerización y carbonización fueron repetidos para mejorar las propiedades de permeación. Las membranas fueron probadas en celdas de permeación con gases puros (H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄) y con la mezcla CO₂-CH₄. Después del primer ciclo de polimerización-carbonización las membranas tienen una baja selectividad de

gases de separación. Después del segundo ciclo las membranas tienen selectividades ideales de 10-13 para O₂/N₂, 80-90 para CO₂/CH₄, y 90-350 para H₂/N₂ a temperatura ambiente. Las permeancias fueron 0.6-2.5 para H₂, 0.27-0.58 para CO₂ y 0.8 para O₂, todos en MPU (1 MPU=10⁻⁸ mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹). Las permeancias son drásticamente altas a 150 °C pero las selectividades son bajas, por ejemplo; una de las membranas tiene permeancia de H₂ de 10.6 MPU y una selectividad ideal H₂/N₂ de 30.

En 2000 Prabhu y Oyama reportaron la preparación de una membrana de vidrio Vycor modificada por distintos métodos; polimerización, recubrimiento por inmersión, impregnación por sol-gel y deposición química por vapor (CVD). Encontraron que la membrana (a la que le llamaron Nanosil) formada mediante CVD de tetraetilortosilicato (TEOS) a alta temperatura en gases inertes exhibe una selectividad a H₂ de 100% con respecto a CH₄, CO, CO₂ y H₂O. Encontraron que el transporte de H₂ no fue a través de difusión Knudsen, sino a través de difusión activada. Su membrana fue empleada en un reactor catalítico para reformado de metano: CH₄+CO₂↔2CO+2H₂, usando un catalizador 1% Rh/Al₂O₃. Como resultado de reacciones simultáneas y separación, sus conversiones fueron más altas que las de un reactor de lecho empacado operado a las mismas condiciones.

Guan *et al.* utilizaron en 2001 una membrana zeolítica tubular tipo NaA para realizar experimentos de permeación de gases acarreados con vapor de H₂O donde la concentración final de vapor en los experimentos fue de 3% y la presión total en ambos lados de la membrana fue de 101.3 kPa y a 35 °C, la membrana fue sometida a intercambio iónico con Ca⁺ y K⁺. Obtuvieron que la permeación en la membrana para mezclas binarias y específicamente para la mezcla H₂/N₂ depende del tamaño de las moléculas permeadas y de su facilidad para adsorberse en la zeolita. En toda la zeolita

se encuentran poros zeolíticos y no zeolíticos, estos últimos ocasionan que la selectividad de permeación disminuya, debido a que su diámetro de poro es mayor, minimizando su función como tamiz molecular.

Okamoto *et al.* realizaron en 2001 experimentos de permeación de vapor (VP) y pervaporación (PV) con una membrana tubular de zeolita A, con un flujo total de mezcla de $\text{H}_2\text{O}_{\text{Vapor-Gas}}$ de 30 mL/min a condiciones estándar. Sus resultados muestran una alta permeabilidad de la membrana al vapor de H_2O (Razón de permeación: $R = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ a 105 °C) debido a que la zeolita A es un gran adsorbente de agua gracias a su fuerte hidrofiliabilidad por la presencia de cationes como Na^+ . Sin embargo, sus membranas son impermeables a cualquier gas que no esté completamente seco; cuando sí lo están, la permeación de gases fue atribuida a difusión Knudsen, lo que sugiere que la separación de las moléculas permeadas por este tipo de difusión se realizan a través de los espacios intersticiales entre las partículas cristalinas de la zeolita, o los poros no zeolíticos, que permanecieron presentes durante el crecimiento de la capa densa cristalina de zeolita.

Gilron & Soffer realizaron en 2002 mediciones de permeación en membranas de tamiz molecular de carbono (MTMC) para un intervalo de moléculas prueba (He , H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , C_5H_{12}) entre 25 y 500 °C. Sus resultados demuestran que el diámetro de poro adecuado para una difusión Knudsen es el diámetro de membrana efectivo, que está dado por la diferencia entre el diámetro de poro y el diámetro cinético de penetración; éste último, fue propuesto por ellos y definido como la diferencia entre diámetro de poro y el diámetro cinético de la molécula.

En 2004 Xu *et al.* hicieron permear gases puros (He , N_2 , $n\text{-C}_4\text{-H}_{10}$, SF_6) a 25 °C y con 0.10 MPa de diferencia de presión usando zeolita NaA depositada sobre un soporte de

fibra hueca. Con la finalidad de mejorar la calidad de su membrana zeolítica, el proceso de síntesis fue repetido (a lo que llamaron síntesis en multi-etapa), para generar más capas de zeolita depositada. Los resultados de permeación de gas indican que después de un proceso de tres etapas de síntesis, la membrana zeolítica NaA mostró el mejor rendimiento de permeación y que incrementos en la etapas de síntesis mayores que cuatro etapas deteriora el rendimiento de la membrana de zeolita NaA.

En 2005 Xu *et al.* sintetizaron membranas de zeolita NaA sobre soportes (discos) de α - Al_2O_3 con la ayuda de semillas de nucleación de un gel mezcla de síntesis. Estudiaron la influencia de las condiciones de síntesis, como tiempo de síntesis, etapas de síntesis y semillas de nucleación en las propiedades de formación y permeación de la membrana. La membrana que mostró mejores rendimientos de permeación fue la obtenida después de una síntesis de tres etapas, con un tiempo de síntesis de 24 h y con la ayuda de semillas de nucleación de la zeolita. Los estudios de permeación de gases puros (H_2 , O_2 , N_2 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ y $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) se realizaron a 25 °C y $\Delta P=0.10$ MPa, sus resultados muestran que la permeancia decrece conforme el diámetro cinético molecular de los gases se incrementa. Con el aumento de temperatura la permeancia se incrementa mientras que la permselectividad decrece ligeramente. De sus resultados concluyen que la permeación de gases fue controlado por el efecto de tamiz molecular de la membrana zeolítica de NaA y los gases principalmente se permean a través de los canales de la zeolita.

Hussain *et al.* hicieron distintos tipos de experimentos para identificar y validar parámetros de transferencia de masa y calor con membranas tubulares en 2006. La membrana fue hecha sobre un soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con dos capas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los parámetros de transferencia de masa de cada capa individual fueron obtenidos mediante Dusty Gas Model (DGM), tomando en cuenta la asimetría de la

membrana. Los experimentos de permeación de gases puros (He, N₂, aire) fueron realizados no solamente para la membrana compuesta sino también para el precursor y las capas intermedias, comenzando por el soporte. De esa manera, los parámetros de transferencia de masa fueron obtenidos por separado para cada capa mediante simulación con DGM, el cual combinó exitosamente los mecanismos de difusión Knudsen, flujo viscoso y difusión molecular. Sus resultados indican que el flujo de permeación es fuertemente afectado por la diferencia de presión total en el caso del soporte y de la primera capa, ya que predomina el flujo viscoso, debido a que estas capas poseen el mayor tamaño de poro. Mientras que en las capas, segunda y tercera predomina la difusión Knudsen, debido que el tamaño de poro es menor, en otras palabras las capas compuestas mostraron un cambio con respecto a la masa molar, exactamente opuesto al comportamiento del soporte.

En 2007 Zah *et al.* compararon las características de permeación de una membrana compuesta por una capa semicristalina de zeolita NaA (70% cristalina) rodeada por aluminosilicato amorfo, contra las características de una membrana policristalina tradicional (100% cristalina). Obtuvieron las permeancias de H₂, N₂ y SF₆ con el método de flujo continuo a dos temperaturas (23 °C y 107 °C). Obtuvieron que la permeancia de todas las gases a través de la capa policristalina tradicional incrementa en respuesta a la temperatura, lo que indica una contribución dominante de la difusión activada (gaseosa), la permeancia de H₂ también mostró un aumento en respuesta a la temperatura (de 4.8 a 6.5×10^{-7} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, de 23 °C a 107 °C). Para la capa semicristalina, el mismo comportamiento se observa para N₂ y SF₆ mientras que la permeancia de H₂ disminuye de (8.7 a 3.9×10^{-7} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, de 23 °C a 107 °C). Este efecto lo atribuyeron a la expansión de la interfase cristal amorfo a altas temperaturas.

La comparación de los factores de selectividad y Knudsen mostró que la permeancia inicial de H_2 a 23 °C está regulada por el tamiz molecular de LTA (permselectividad, $PS_{H_2/SF_6}=63.8$), mientras que los mecanismos de flujo Knudsen y viscoso predomina a altas temperaturas ($PS_{H_2/SF_6}=5.2$). Basados en posibles fuerzas de repulsión electrostáticas, sugieren que la interfase cristal amorfo en la membrana semicristalina tipo A constituye una densa fase cerrada en la frontera de la interfaz, que puede ser atribuida a un barrera de baja carga presente por la fase amorfa ($Si/Al > 1$).

En 2011 Stoltenberg *et al.* sintetizaron membranas de monolitos de vidrio mesoporosos con diferentes propiedades superficiales y diámetros de poros dentro del intervalo de mesoporos (entre 2.3 y 12 nm), y las usaron para estudiar la permeación de gases adsorbibles y no adsorbibles. Desarrollaron mediciones de permeaciones dinámicas de gases puros (He , N_2 , CO_2) usando un celda modificada de tipo W-K. De sus resultados obtuvieron que una modificación química en la superficie interna de las membranas (introducción de grupos aminos) condujo en una alteración de las propiedades de adsorción y difusión; la adsorción de CO_2 se mejoró a altas temperaturas. La difusión superficial de CO_2 y por lo tanto la selectividad de CO_2/N_2 fue más baja en la superficie modificada. Debido a la ausencia de difusión superficial en la membrana modificada, la selectividad decae a valores cercanos al límite de Knudsen teórico. La modificación superficial debido a la introducción del grupo (3 amino-propil)triétoxissilano condujo a una caída significativa en la permeabilidad total para gases adsorbibles y no adsorbibles debido a la reducción de la estructura del poro.

Du *et al.* en 2011 donde analizaron la permeancia y selectividad de H_2 y N_2 en función del tamaño de poro; diseñaron mediante simulación molecular dinámica (DM) una membrana porosa de grafeno para separar H_2 de N_2 a 25 °C. Encontraron que cuando el

tamaño de poro se incrementa, el flujo de moléculas de H_2 que atraviesan el poro muestra una dependencia lineal con el área del poro, en cambio, no demostraron una correlación entre el flujo de moléculas de N_2 que atraviesan el poro y el área de este.

En 2013 García-Abuín *et al.* analizaron la influencia de la deposición de zeolita ZSM-5 en un tubo de alúmina sobre la velocidad de transferencia de materia de distintos gases (O_2 , N_2 , CO_2) con el fin de analizar la capacidad de separación. Evaluaron la influencia de la presencia de zeolita, así como el caudal de gas alimentado y la temperatura a la que se desarrolla la separación. Obtuvieron que la presencia de la zeolita en la membrana ocasionó una reducción en la velocidad de transferencia de CO_2 y O_2 a través de la membrana, lo cual indica que aumentó la resistencia al transporte. A medida que el diámetro cinético de las moléculas estudiadas por ellos aumentó, la velocidad de transferencia de materia disminuyó, este comportamiento fue particularmente cierto para N_2 , O_2 y CH_4 , mientras que CO_2 mostró un comportamiento contradictorio, a pesar de poseer el mayor diámetro cinético es el gas que obtuvo menor rendimiento de permeación, creen que esto se debe a la presencia de defectos en la membrana, que permiten el paso arbitrario de todas las moléculas a través de la membrana.

En 2014 Valdés-Parada *et al.* estudiaron el transporte de O_2 de una corriente de aire hacia un flujo de He puro, mediante una membrana porosa que es permeable a los gases en diferentes concentraciones por el método de W-K. Desarrollaron un modelo matemático, en donde promediaron las ecuaciones puntuales en la sección transversal del sistema, lo que originó un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias que representan la transferencia de masa de no equilibrio en cada región del sistema (tubo y coraza). Estas ecuaciones escaladas están escritas en términos de coeficientes de medio efectivo que capturan las características esenciales del transporte puntual y se predicen a

partir de la solución del problema de cerradura asociado. Para evaluar las capacidades predictivas del modelo, compararon los perfiles de concentración que resultaron de resolver las ecuaciones puntuales. Estudiaron la influencia de la permeabilidad de la membrana sobre la transferencia de O_2 y encontraron una cercana correspondencia entre los modelos puntual y escalado. Evaluaron la permeabilidad de la membrana en función de la longitud característica, la cual definieron como longitud total de la membrana entre el radio externo del tubo. El modelo considera que solo O_2 forma una solución diluida en ambas regiones del sistema. El análisis de sus resultados mostró que su modelo es sensible a parámetros adimensionales como: número de Sherwood modificado, número de Peclet asociado a cada región y la razón entre difusividades moleculares en cada región.

Hernández *et al.* realizaron en 2015 pruebas de permeación de He variando los flujos volumétricos en la entrada del sistema (11-41 mL/min) y con diferentes flujos de gas acarreador (9-90 mL/min), a través de una membrana tubular de Silicalita-1. La fracción molar fue obtenida en función de la relación de tiempos de residencia. Investigaron la influencia de los parámetros geométricos en el sistema tubular y la razón de los flujos alimentados en la permeación. Introdujeron el término de relación de tiempo espacial $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO}$ que relaciona el efecto del flujo de entrada en el sistema y el área por región en sistemas de permeación con membranas tubulares en donde hay dos regiones; coraza y tubo (Ec. 1.3-21). Obtuvieron experimentalmente la dependencia de la permeación con la relación de tiempo espacial y propusieron que esta dependencia es un criterio útil para el diseño de sistemas de permeación con membranas tubulares. Sus resultados muestran que una combinación apropiada entre los flujos y el área de las secciones del sistema resulta en una permeación eficiente. Además muestran que la

permeancia de los gases en membranas tubulares depende tanto de los flujos alimentados como de los radios del tubo y de la coraza usados en el sistema.

El estado del arte realizado proporciona las siguientes conclusiones acerca de cómo se transporta la materia a través de membranas zeolíticas: La permeación de gases puede llevarse a cabo dentro de los poros zeolíticos y dentro de los poros no zeolíticos (poros del soporte) de la membrana. En el caso de los poros no zeolíticos la transferencia de masa ocurre por flujo viscoso, mientras que en los poros zeolíticos de la membrana predomina la difusión molecular, difusión superficial y la de tipo Knudsen. Esto se debe al efecto de tamiz molecular que proporciona la zeolita, hace que la permeancia sea selectiva a moléculas de menor tamaño, como He e H₂. Entonces, al aumentar el número de moléculas en el sistema ocasionará un incremento en la difusión de He, N₂ y O₂ a través de la zeolita, debido a que la difusión de las moléculas dentro de estos poros dependerá principalmente de los choques entre las moléculas y con las paredes de los poros, por lo que la permeancia dependerá del flujo volumétrico en el sistema. La adsorción de moléculas no polares sobre la membrana es despreciable. La selectividad entre un gas y otro se mejora con el aumento de temperatura y la presencia de poros zeolíticos, principalmente por tamaño de poro.

1.5 Definición del Problema

Existen dos propiedades de las membranas zeolíticas que las hacen diferentes a otras; (i) Su diámetro y forma de poro les permite una separación selectiva y (ii) Son estables aún a altas temperaturas e inertes químicamente en presencia de distintas moléculas. Sin

embargo, hay algunos retos que aún deben de ser superados antes de lograr poner a las membranas zeolíticas como una de las opciones más viables para la purificación y separación de gases, el principal de ellos es que la mayoría de las separaciones realizados con membranas zeolíticas lo hacen mediante el método ΔP lo que genera altos costos debidos a las considerables cantidades energéticas para llevar a cabo la separación del gas. También existen procesos de separación como la adsorción o destilación que pueden generar gases con mayor pureza.

Por otro lado, en el campo de separación de gases con membranas diversas investigaciones se han realizado. En 2008 la Academia de Ciencias Australiana reportó que los tres países con mayor número de publicaciones científicas mundiales sobre H_2 (de 1980 a 2006) fueron: EUA, Japón y Alemania con el 24.3%, 13.7% y 9%, respectivamente, del total de publicaciones. Sin embargo entre 2002 y 2008 fueron asignados US\$22, 650, 000 para 48 proyectos de investigación orientados a H_2 , de los cuales el 23% del total de proyectos se destinó a su producción, mientras que solamente el 6 % estuvo relacionado con membranas. Del Estado del Arte notamos que las principales variables de investigación para mejorar la permeación y selectividad de H_2 son: temperatura, diferencia de presión, tamaño de poro y método de síntesis de la membrana (influye en la naturaleza física y química de la membrana), mientras que variables como relación de flujos alimentados puros o en mezcla son escasamente investigados, y variación en el área de permeación (longitud de la membrana), que es una variable que no ha sido investigada, con la finalidad de observar el efecto de área disponible para realizar la permeación. Debido a esto, esta tesis se enfoca en explicar el efecto de estas dos variables en la difusión y permeación de gases.

1.6 Hipótesis

Puede mejorarse la separación de H_2 de una mezcla de gases de $CH_4-N_2-H_2$, a condiciones estándar, modificando dos parámetros: relación de flujos volumétricos de los gases ($Q_{N_2, \text{ent}} / Q_{H_2-CH_4, \text{ent}}$) y longitud de la membrana (l).

1.7 Objetivo General

Estudio de la permeación de He, H_2 , N_2 , O_2 y CH_4 , y separación de H_2 de una mezcla de H_2-CH_4 en un sistema de membrana zeolítica tubular.

1.8 Objetivos Específicos

- Caracterizar la membrana comercial zeolítica tubular de LTA usada en los experimentos mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido y validar el sistema mediante pruebas de permeación de He donde se utiliza aire como gas de arrastre y se opera a contracorriente y en paralelo.
- Estudiar procesos de permeación y separación en el sistema en estado estacionario y transitorio, en donde se consideran como variables la relación de flujos y el área de permeado.
- Estudiar la separación de H_2 de una mezcla ternaria de gases ($CH_4 - N_2 - H_2$) en membrana tubular de zeolita LTA cuando se opera a contracorriente.

Capítulo II

Metodología

En este capítulo se explica el método de síntesis y caracterización de la membrana utilizada en los experimentos de permeación y separación de gases. Para dichos experimentos se estudiaron dos sistemas. El primero consiste de dos corrientes puras de gases, He y aire, para el cual se determinan las condiciones óptimas de permeación. El segundo corresponde a una mezcla ternaria de H_2 - CH_4 - N_2 , para el cual se determinan las condiciones para la separación de H_2 de la corriente de gas.

2.1 Síntesis y Caracterización de la Membrana de LTA

La membrana LTA fue sintetizada por cristalización asistida con vapor (CAV), método descrito por Alfaro y Valenzuela (Alfaro *et al.*, 2006), en la superficie interna de un tubo de α -alúmina (Inoceramic: 6.6 mm D. I., 9.96 mm D. E. y 46.5 mm longitud) con un diámetro de poro promedio de 200 nm. El gel precursor para la síntesis y deposición de la zeolita en el tubo fue hecho disolviendo 2:Na₂O 1:Al₂O₃ 2:SiO₂ 120:H₂O (Kumakiri *et al.* 1999) y NaOH en agua destilada. La LTA coloidal fue añadida lentamente con agitación hasta que se obtuvo un gel transparente. El soporte tubular fue sumergido dentro del gel durante una hora y después secado a 100 °C por una hora.

Posteriormente el gel seco fue cristalizado en un autoclave con revestimiento de teflón bajo la presencia de vapor a 170 °C durante 8 días. Este procedimiento fue repetido tres veces hasta que se obtuvo una membrana impermeable. Los residuos del proceso fueron eliminados por calcinación a 440 °C durante 10 h. La morfología fue determinada por microscopía electrónica de barrido (MEB, Leica Stereoscan 440, Figura 2.1-a). El dato del espesor de la membrana se obtuvo a través de la escala de las fotografías por microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de la membrana. Finalmente la estructura cristalina de la membrana se determinó mediante difracción de rayos X (Siemens D500, monocromador de haz primario y secundario). El ángulo de difracción al cual fue barrida la muestra se encuentra en el intervalo de 4 a 70°.

2.2 Sistema Experimental para el Estudio de la Difusión y la Permeación de Gases.

Se estudiaron dos coeficientes de transporte; permeancia difusión (\mathcal{D}) y (\mathcal{P}) de los gases a través de los poros de la zeolita LTA. Los experimentos de permeación se realizaron bajo condiciones isotérmicas e isobáricas a presión atmosférica y temperatura ambiente (20 ± 1 °C, 580 mmHg) en un tubo de vidrio (21 mm D.I.; 29.5 mm D.E.; 50 mm longitud) donde se colocó la membrana tubular (Figura 2.2-a, Hernández *et al.* 2015). Antes de cada experimento la membrana se calcinó durante 10 h. a 400 °C, para eliminar impurezas y posteriormente se hizo pasar un flujo de N₂ ($Q_{N_2}=53$ mL/min) por el lado del tubo y la coraza para purgar el sistema.

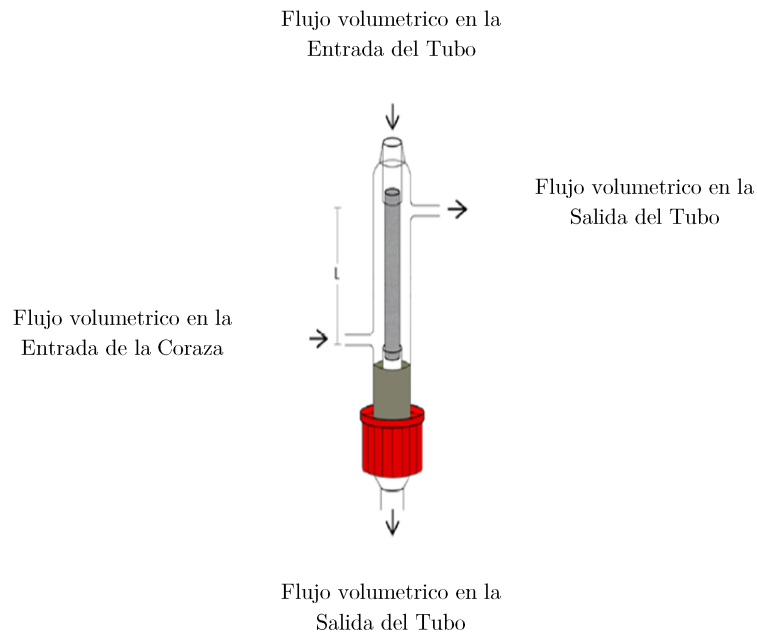


Figura 2.2-a Esquema de sistema de membrana para permeación y separación (Hernández *et al.* 2015).

2.2.1 Sistema experimental para la permeación de He, N₂ y O₂ variando la Relación de Flujos $Q_{He}/Q_{O_2-N_2}$

Diversas relaciones de flujos volumétricos de He ($30\text{mL}/\text{min} \leq Q_{He} < 63\text{mL}/\text{min}$) y de aire ($12.5\text{ mL}/\text{min} \leq Q_{Aire} < 60\text{ mL}/\text{min}$) se introdujeron en la entrada del tubo y de la coraza, respectivamente, regulados con controladores de flujo másico (Mass Flow Controller Tylan, Model FC-280), de modo que las relaciones de flujos fueron $Q_{He}/Q_{Aire} = 0.5, 1.0, 1.3, 1.7, 3.0$ y 5.0 . Se midió el flujo volumétrico con un flujómetro de película de jabón colocado a la salida de la coraza; los gases a la salida del tubo fueron analizados en línea por cromatografía de gases (Shimadzu GC-12 A con una columna HP-plot Q de tamiz molecular 5A) (Figura 2.2-b). Las mediciones cromatográficas se tomaron con una

temperatura en la columna del cromatógrafo de 40 °C y la del inyector de 90 °C, usando He como acarreador. Una vez alcanzado el estado estacionario, se calculó mediante un balance de masa la fracción molar de cada gas en el tubo χ_{He}^{ST} , $\chi_{N_2}^{ST}$ y $\chi_{O_2}^{ST}$ y en la coraza χ_{He}^{SC} , $\chi_{N_2}^{SC}$ y $\chi_{O_2}^{SC}$ como función de esta relación de flujos Q_{He}/Q_{Aire} . Estos experimentos fueron realizados solamente en régimen de flujo alto (flujos mayores que 40 mL/min), y bajo dos condiciones de operación: a) flujo en paralelo y b) flujo a contracorriente. Las características de la membrana y las condiciones de operación del sistema se especifican en la Tabla 2.2-a.

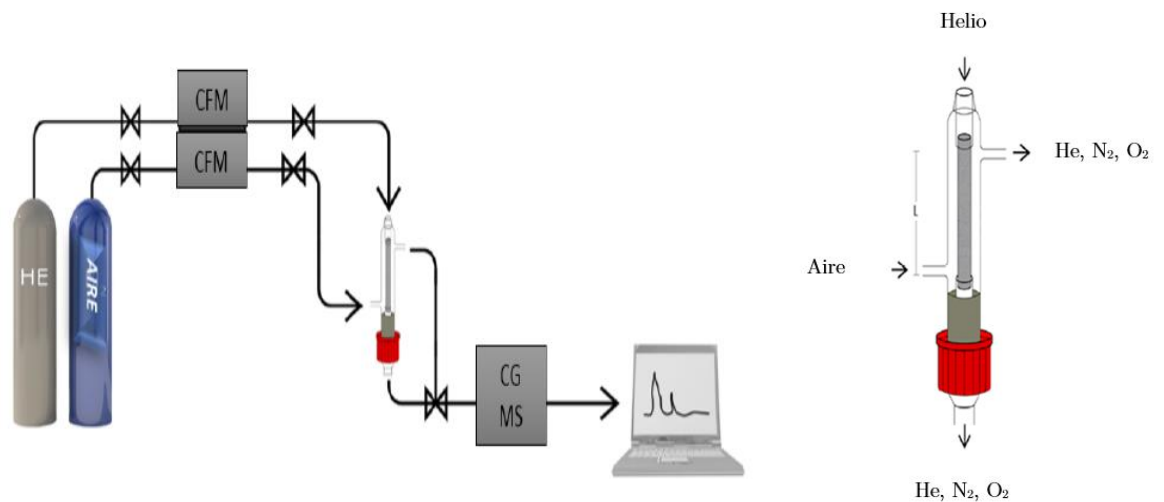


Figura 2.2-b Esquema del sistema usado para la permeación de He, N₂ y O₂ a través de la membrana LTA (Hernández *et al.* 2015).

Tabla 2.2-a Datos radiales y longitudinales del sistema experimental.

Nomenclatura	Definición	Valor
		cm
r_i^T	Radio interno del tubo	0.34
r_e^T	Radio externo del tubo	0.5
r_i^C	Radio interno de la coraza	1.12
r_e^C	Radio externo de la coraza	1.30
l^{Mem}	Longitud de la membrana	4.66
δ^Z	Espesor de la capa zeolítica	3.75×10^{-6}
δ^S	Espesor del soporte	0.16
C	Sección transversal de la coraza	0.62
A^{Mem}	Área total de la membrana	9.95 cm ²

2.3 Sistema Experimental para la Separación de H₂ de una Mezcla Ternaria

(H₂, CH₄, N₂)

Estos experimentos se realizaron bajo condiciones isotérmicas e isobáricas a presión atmosférica y temperatura ambiente (20 ± 1 °C, 580 mmHg) en el mismo sistema donde se hicieron los experimentos de permeación (Figura 2.2-c). Siguiendo el procedimiento antes mencionado, previo a cada experimento se calcinó la membrana a 400 °C durante 10 h. y se purgó cualquier gas presente en el sistema haciendo pasar N₂ por el lado de la coraza y del tubo durante 10 min en cada lado. Se estudió la separación de H₂ variando dos parámetros: área de permeación y relación de flujos volumétricos de la mezcla.

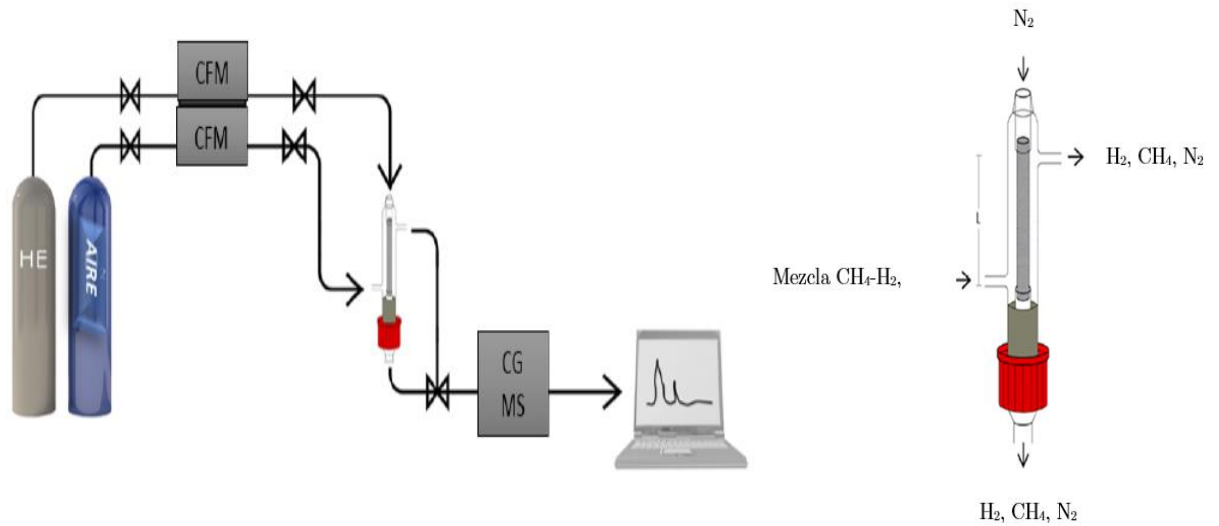


Figura 2.2-c Esquema del sistema usado para la separación de H_2 de la mezcla $H_2-CH_4-N_2$ a través de la membrana LTA (Hernández *et al.* 2015).

2.3.1 Variación del Área de Permeado

La variación de la eficiencia de permeación con el área de permeado se estudió dividiendo la longitud de la membrana en cinco partes iguales, tapando con cuatro capas de película plástica de parafina (parafilm) una quinta parte de la membrana a la vez, de modo que la longitud de la membrana fue de 0.93, 1.86, 2.8, 3.73 y 4.66 cm. y la longitud normalizada de la membrana “ l^N ” definida como: $l^N = l^{CUBIERTA} / l^{TOTAL}$ fue igual a 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. Una mezcla de H_2 y CH_4 en cantidades volumétricas constantes ($Q_{H_2} = 20 \text{ mL/min}$ y $Q_{CH_4} = 20 \text{ mL/min}$) se hizo pasar por el lado de la coraza, en tanto que en el interior de la membrana se introdujo un flujo constante de N_2 ($Q_{N_2} = 43 \text{ mL/min}$) como gas acarreador. Para estos experimentos la relación de flujos

$Q_{H_2-CH_4}/Q_{N_2}$ siempre fue igual a 1.0. Los flujos volumétricos a la salida de la coraza fueron medidos con un flujómetro de película de jabón y los gases a la salida del tubo fueron analizados por cromatografía de gases en línea. Alcanzado el estado estacionario, se calculó mediante un balance de masa la fracción molar de cada gas en el tubo $\chi_{H_2}^{ST}$, $\chi_{N_2}^{ST}$ y $\chi_{CH_4}^{ST}$ como función de esta relación de flujos, y posteriormente la eficiencia de permeación. Las condiciones de operación del sistema para la separación están especificadas en la tabla 3.2-a en la sección de separación.

2.3.2 Variación del Área de Permeado y Relación de Flujos $Q_{H_2-CH_4}/Q_{N_2}$

Mediante estos experimentos se estudió el efecto de dos variables, el área de permeado y la relación de flujos, en la eficiencia de permeación. La variación del área de permeado fue obtenida como se describió anteriormente en la Sección 2.3.1, de modo que la longitud normalizada de la membrana fue 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. En cuanto a la relación de flujos, tres distintos flujos volumétricos de H_2 ($Q_{H_2} = 13.3, 20$ y 26.7 mL/min) y CH_4 ($Q_{CH_4} = 26.7, 20$ y 13.3 mL/min) se introdujeron en la entrada del tubo, regulados con controladores de flujo másico, de forma que $Q_{H_2} / Q_{CH_4} = 0.5, 1.0$ y 2.0 . Por el lado de la coraza se introdujo un flujo constante de N_2 ($Q_{N_2} = 43$ mL/min) como gas acarreador. Las condiciones de operación para estos experimentos están especificadas en la siguiente tabla.

Tabla 2.3-a Parámetros usados para la permeación y separación con LTA.

Parámetro	Valor	
	LTA	
Diámetro interno del tubo (cm)	$d_i = 0.66$	
Diámetro externo del tubo (cm)	$d_e = 1.0$	
Espesor de la capa zeolítica (cm)	$\varepsilon \approx 37.5 \times 10^{-4}$	
Diámetro de poro (cm)	$= 0.42 \times 10^{-7} *$	
Presión total en el sistema (mmHg)	$P_T = 580$	
Temperatura (°C)	$T = 25$	
	Permeación	Separación
Longitud efectiva de tubo (cm)	$L = 4.65$	$L = 4.66-0.93$
Flujo volumétrico alimentado en la coraza (mL/min)	$Q_{He} = 30-63$	$Q_{N_2} = 20-60$
Flujo volumétrico alimentado en el tubo (mL/min)	$Q_{Aire} = 4-13$	$Q_{H_2-CH_4} = 10-50$

* d_p obtenido de Reed & Breck, 1956

Capítulo III

Resultados

En este capítulo se comienza caracterizando el sistema membrana-coraza, que incluye la morfología, estructura y porosidad de la membrana; se compararon dos modos de operación del sistema de permeación: paralelo y contracorriente. Se estudiaron dos coeficientes de transporte: difusión y permeación de H_2 , He, O_2 , N_2 y CH_4 . Una vez caracterizado el sistema, se tomaron dos casos de estudio, el primero está constituido por la mezcla ternaria He- O_2 - N_2 ; se analizó la transferencia de masa en la membrana cuando se varía la relación de flujos de alimentación y se obtuvo el efecto del tiempo espacial y los números adimensionales Re, Pe y Sh. El segundo caso corresponde a la mezcla H_2 - N_2 - CH_4 , se estudió el efecto de la longitud de membrana y la relación de flujo de alimentación en la separación de H_2 . Igualmente se analizó el coeficiente global de transferencia de masa y se obtuvieron los mismos números adimensionales.

3.1 Caracterización del Sistema Membrana-Coraza

El sistema membrana-coraza consta de dos tubos concéntricos, de volúmenes conocidos, en donde el tubo interior es un material poroso permeable, por donde tiene lugar un flux difusivo en ambas regiones del sistema y se describe por el modelo de Maxwell-Stefan. Se considera a la mezcla ternaria como una solución diluida y el flujo es laminar. La diferencia de presión total es cero.

3.1.1 Morfología y estructura de la membrana de LTA

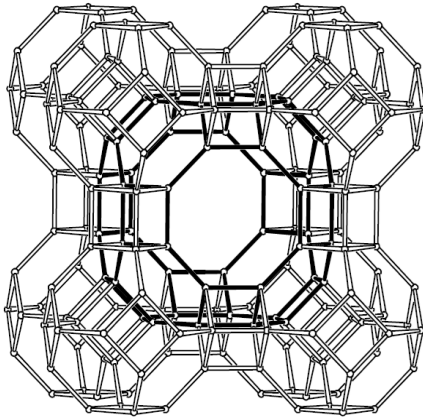


Figura 3.1-a Estructura de LTA.
(Baerlocher *et al.*, 2001)

La zeolita LTA es un aluminosilicato hidratado cristalino tridimensional, microporoso, con una estructura bien definida (Figura 3.1-a) que contiene Al, Si y O. Los átomos de Al y Si son tetraedros conectados uno con el otro mediante un átomo de oxígeno. Reed & Breck en 1956 definieron la estructura de la LTA como la unión de 24 tetraedros capaces de formar un grupo espacial de 12.3 Å, cuya celda unitaria tiene una

distancia O-O de 2.7 Å, y el tamaño promedio de poro por celda unitaria es 5 Å. La IZA (International Zeolite Association) define la celda unitaria de LTA como un cubo con $a = b = c = 11.919$ Å y un volumen de $1\,693.2$ Å³. El volumen de la zeolita en la membrana (todos los cálculos siguientes se encuentran especificados en el Apéndice B) calculado, resulta ser 0.0365 cm³. Dado que existe un poro por celda unitaria, el número de celdas unitarias y el número poros son iguales; 2.14×10^{19} poros en la zeolita.

La morfología fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB, Leica Stereoscan 440, Figura 3.1-b). El dato del espesor de la membrana se obtuvo a través de la escala de las fotografías por MEB de la sección transversal de la membrana y su valor aproximado es $\varepsilon \approx 37.5$ nm.

La estructura cristalina de la membrana fue analizada mediante difracción de rayos X, DRX (Siemens D500, monocromador de haz primario y secundario). El ángulo de difracción al cual fue barrida la muestra se encuentra en el intervalo de 4 a 70° y se encontró que la zeolita no alcanza a detectarse por DRX por lo que el patrón de difracción corresponde a α -alúmina (Fig. 3.1-c). Para observar el patrón de difracción de Rayos X de la zeolita LTA se necesita que ésta se encuentre en un porcentaje másico mayor que el 5%, en este caso el porcentaje másico es 4.7% (ver Apéndice B), sin embargo no pudo ser observado debido probablemente a que durante la síntesis la zeolita no se depositó uniformemente sobre el soporte.

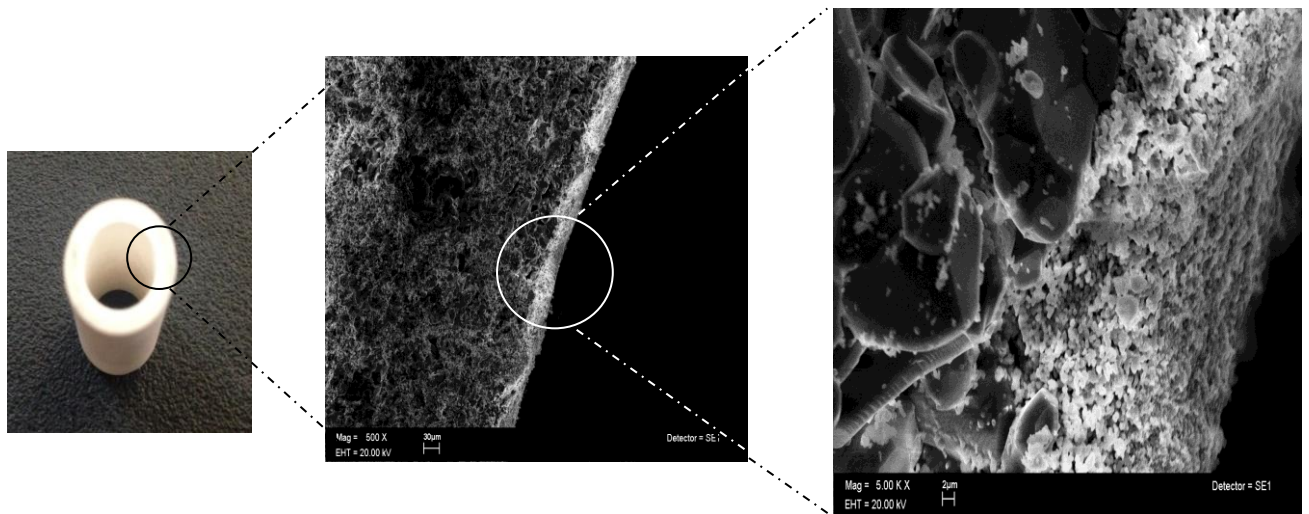


Figura 3.1-b Micrografías por MEB de la membrana de LTA (Alfaro *et al.* 2006).

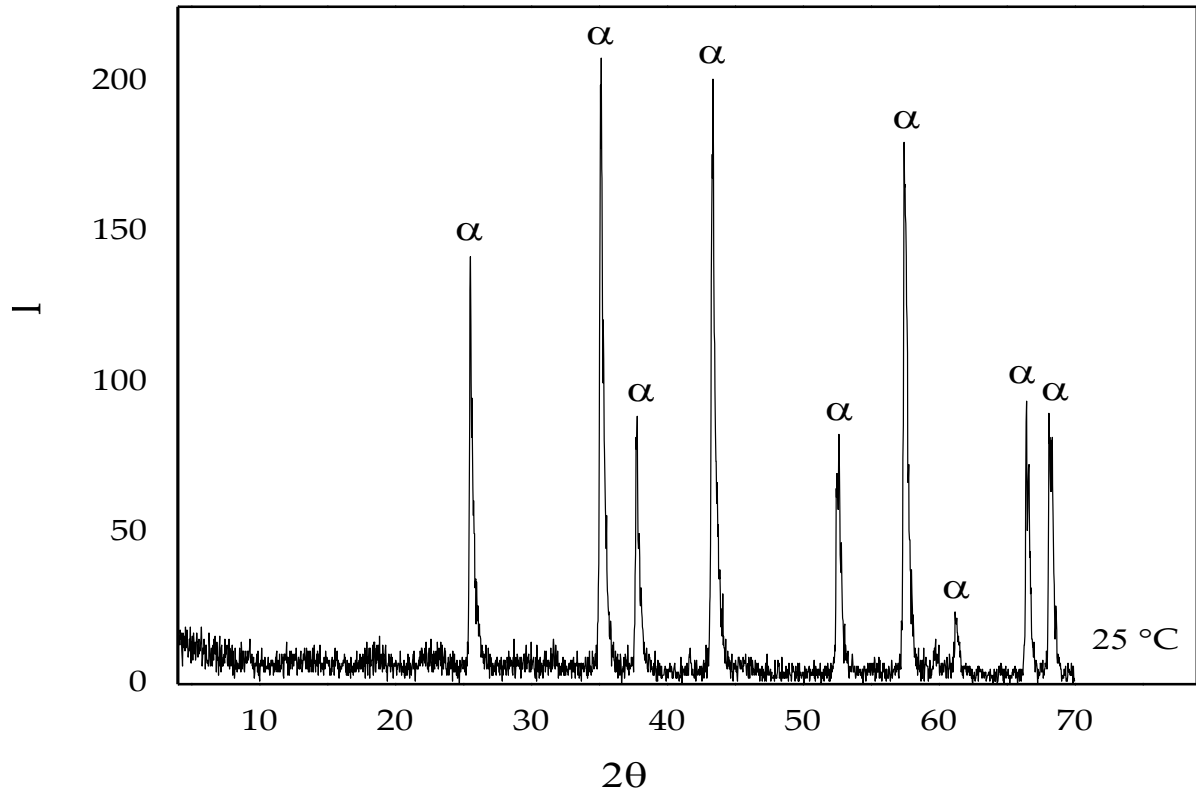


Figura 3.1-c Patrón de difracción de Rayos X de la membrana. Patrón DRX de α - Al_2O_3 : Cava *et al.*, 2007.

3.1.2 Efecto del Modo de Operación en la Permeancia de una Mezcla Ternaria $\text{He-O}_2\text{-N}_2$

La permeabilidad (P) es un coeficiente de transporte que se puede estimar a partir de variables como solubilidad y difusividad. La permeación (\mathcal{P}) es la razón entre la permeabilidad de la especie A en la membrana y espesor de la membrana en donde realmente se hace la separación (P_A/t_{ms}) (Wankat, 2008). Si se desea mejorar la permeación de He, \mathcal{P}_{He} , se debe operar en contracorriente, ya que de este modo se

aumentó casi 11 veces cuando la relación de flujos de entrada $Q_{\text{He}} / Q_{\text{Aire}}$ es 5.0 (Contracorriente: $\mathcal{P}_{\text{He}} \times 10^{-7} = 39.1 \text{ mol} / \text{s m}^2 \cdot \text{Pa}$; Paralelo: $\mathcal{P}_{\text{He}} \times 10^{-7} = 3.63 \text{ mol} / \text{s m}^2 \cdot \text{Pa}$). Por otro lado, en los dos casos la permeación de N_2 , \mathcal{P}_{N_2} , disminuye conforme aumenta $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$; sin embargo, \mathcal{P}_{N_2} disminuye alrededor de 19 veces cuando se opera en contracorriente que en paralelo (Contracorriente: $\mathcal{P}_{\text{N}_2} \times 10^{-7} = 0.8 \text{ mol} / \text{s m}^2 \text{ Pa}$; Paralelo: $\mathcal{P}_{\text{N}_2} \times 10^{-7} = 15 \text{ mol} / \text{s m}^2 \text{ Pa}$) (Figura 3.1.2-a), este resultado corresponde al efecto de la fuerza motriz de N_2 . Se calculó el porcentaje de \mathcal{P}_{He} en ambos modos de operación (Ecuaciones 1.3-16 y 1.3-17, Sec. 1.3, Cap. I), y se obtuvo que el valor en contracorriente es igual a 91.5, y para operación en paralelo es igual a 3.5. La permeación de O_2 en ambos casos, aparentemente es cero (Figura 3.1.2-a), sin embargo no los son a pesar de acercarse mucho; sus valores de permeación son de un orden de magnitud de $1 \times 10^{-11} \text{ mol} / \text{s m}^2 \cdot \text{Pa}$. Estos valores de permeación tan bajos podrían deberse a las energías de interacciones físicas entre moléculas. Las moléculas dentro de los poros de las zeolitas experimentan momentos eléctricos permanentes, debido a su estructura anionica y cationes móviles (Barrer, 1966). Tanto moléculas polares como no polares pueden experimentar momentos multipolares en presencia de un campo externo (como la presencia de la zeolita). N_2 es una molécula que dentro del campo eléctrico de la LTA presenta un fuerte momento cuadrupolar. Este efecto ocurre cuando dos dipolos iguales se encuentran cercanos y sus cargas positivas se sobrepone³⁹. A pesar de que no hay una razón del porqué moléculas sin dipolos como N_2 o H_2 deberían adherirse o adsorberse fuertemente con las moléculas de una zeolita, está demostrado que se adsorben menos de lo que podrían hacerlo de acuerdo a su volumen disponible (Barrer, 1938), por lo que estas moléculas presentan menor resistencia a fluir. En cambio

moléculas como He, O₂ y CH₄ sufren una fluctuación temporal en su distribución de carga, generando momentáneamente un momento dipolar (puentes de Van der Waals)³⁸, es decir una débil cohesión con las moléculas de O₂ de la zeolita.

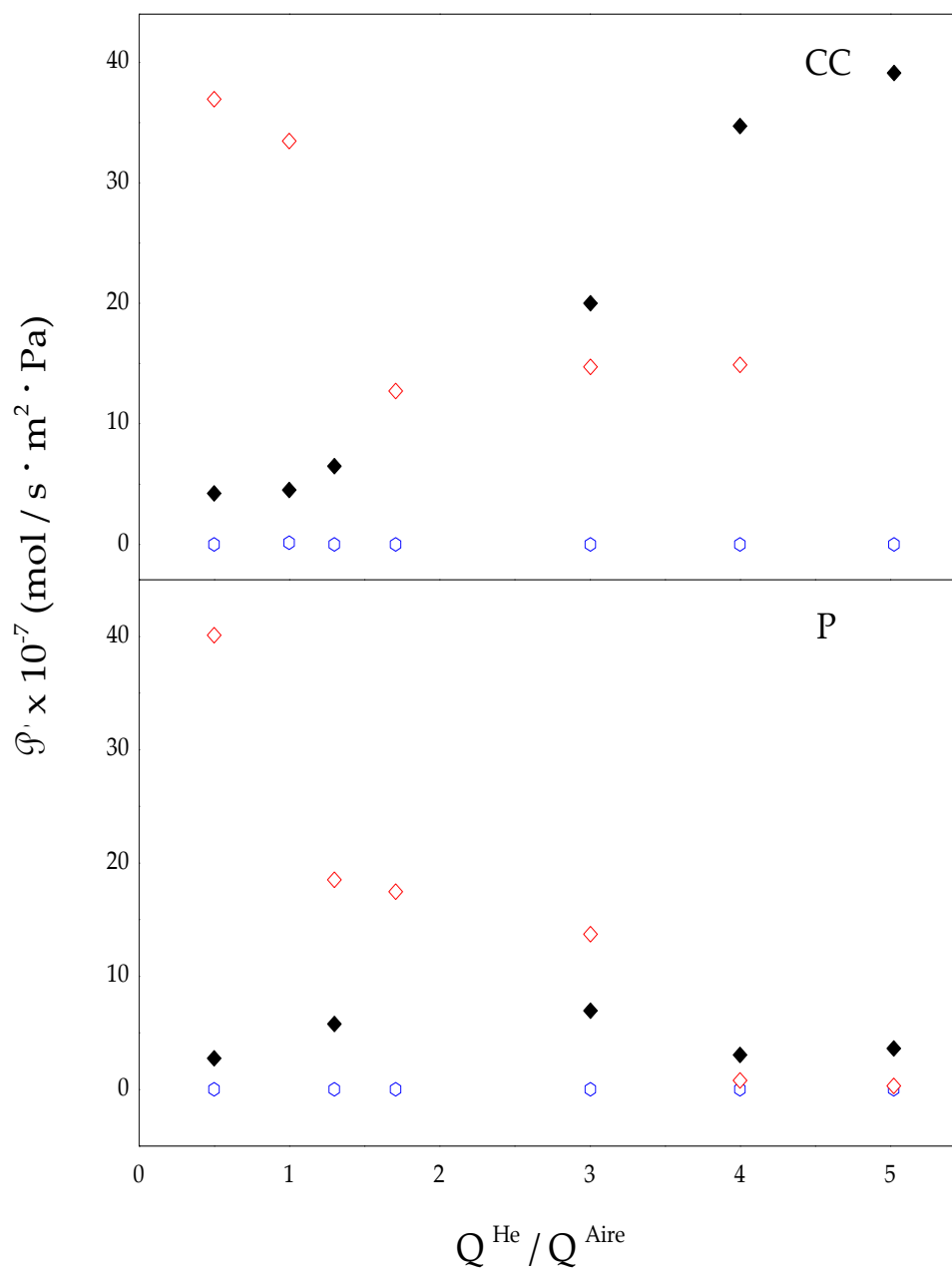


Figura 3.1.2-a. \mathcal{P}'_{He} (◆), $\mathcal{P}'_{\text{N}_2}$ (◇) y $\mathcal{P}'_{\text{O}_2}$ (○) vs $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ con flujo en contracorriente (CC) y en paralelo (P).

En conclusión, se cree que el bajo rendimiento de O_2 se debe a que forma puentes de Van der Waals con las moléculas de O_2 de la LTA, mientras que N_2 , al ser una molécula que sufre un fuerte momento cuadrupolar (Greenhow & Smith, 1951), fluye por el poro de la LTA sin generar momentos dipolares debido al efecto de las interacciones físicas en la red zeolítica. Además que hay que considerar que O_2 se encuentra en una proporción menor al 10% con respecto a los otros dos gases y que, como se verá en la sección 3.1.3.2 se requiere un poco más de energía para hacer que difunda una molécula de O_2 que una de N_2 .

Basándose en la Tabla 3.1.2-a se puede decir que la operación a contracorriente es un orden de magnitud más eficiente para permear He que la operación en paralelo. Debido a esto se utilizaron las permeaciones obtenidas operando a contracorriente para comparar con los datos de la literatura.

3.1.3 Coeficientes de Transporte (\mathcal{D} y \mathcal{P}) de He, H_2 , O_2 , N_2 y CH_4 a través de una Membrana de LTA

3.1.3.1 Difusión de He, H_2 , O_2 , N_2 y CH_4 en los Poros

El transporte de materia a través de esta membrana puede llevarse a cabo mediante tres principales mecanismos: *i*) por difusión ordinaria *ii*), por difusión Knudsen y *iii*) por flujo viscoso, los cuales fueron discutidos en el Cap. I, Sec. 1.3. Sin embargo, dado que

este último mecanismo solo ocurre en los poros del soporte, se consideró que en la zeolita solo existen los primeros dos mecanismos. Para obtener el coeficiente difusivo que predomina en la membrana, se determinó el régimen de flujo mediante el número de Knudsen, Kn , considerando el mismo coeficiente de difusión en ambas regiones del sistema. Existe una clasificación para determinar el régimen de flujo de un gas, basada en Kn , de acuerdo a Wang *et al.*, 2013 (Tabla 3.1.3.1-a).

Tabla 3.1.3.1-a Clasificación del régimen de flujo por el número de Kn (Wang *et al.* 2013).

Número de Knudsen	Régimen de flujo
$Kn > 10$	Difusión Knudsen
$0.1 < Kn < 10$	Difusión transitoria
$0.01 < Kn < 0.1$	Difusión Fick
$0.001 < Kn < 0.01$	Flujo por deslizamiento
$Kn < 0.001$	Flujo Darcy

Los valores de Kn obtenidos para los gases estudiados en este sistema (Tabla 3.1.3.1-b) corresponden a un régimen de flujo Knudsen. Se considera flujo tipo Knudsen cuando se alcanza un régimen de flujo en el cual la trayectoria libre media de las moléculas del gas que fluye es grande con respecto al radio del poro (Bird *et al.*, 2013), por esto fue necesario obtener la trayectoria libre media, y finalmente la difusión Knudsen con las ecuaciones 1.3-1 y 1.3-19, respectivamente. En la Tabla 3.1.3.1-b se presentan los coeficientes de transporte relacionados a la difusión de gases en la mezcla, obtenidos con LTA.

Tabla 3.1.3.1-b. Coeficientes de transporte para He, H₂, O₂, N₂ y CH₄ obtenidos con membrana de zeolita tipo LTA a 25 °C y 1 atm de presión*.

Parámetro	Valor				
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
Diámetro molecular (d [=] cm)	2.6x10 ⁻⁸	2.89x10 ⁻⁸	3.46x10 ⁻⁸	3.64x10 ⁻⁸	3.8x10 ⁻⁸
Difusividad ordinaria de i en la mezcla (D_{i-Mez} [=] cm ² /s)	0.937	0.91	0.28	0.936	0.293
Difusividad Knudsen (D_k [=] cm ² /s)	1.76x10 ⁻³	2.47x10 ⁻³	6.21x10 ⁻⁴	6.63x10 ⁻⁴	8.77x10 ⁻⁴
Trayectoria libre media (λ [=] cm)	1.33x10 ⁻⁵	1.08x10 ⁻⁵	0.75x10 ⁻⁵	0.678x10 ⁻⁵	0.622x10 ⁻⁵
Número de Knudsen (K_N)	316.45	256.13	178.69	161.45	148.14

*Obtenidos con las ecuaciones descritas en el Capítulo I. Sección 1.3

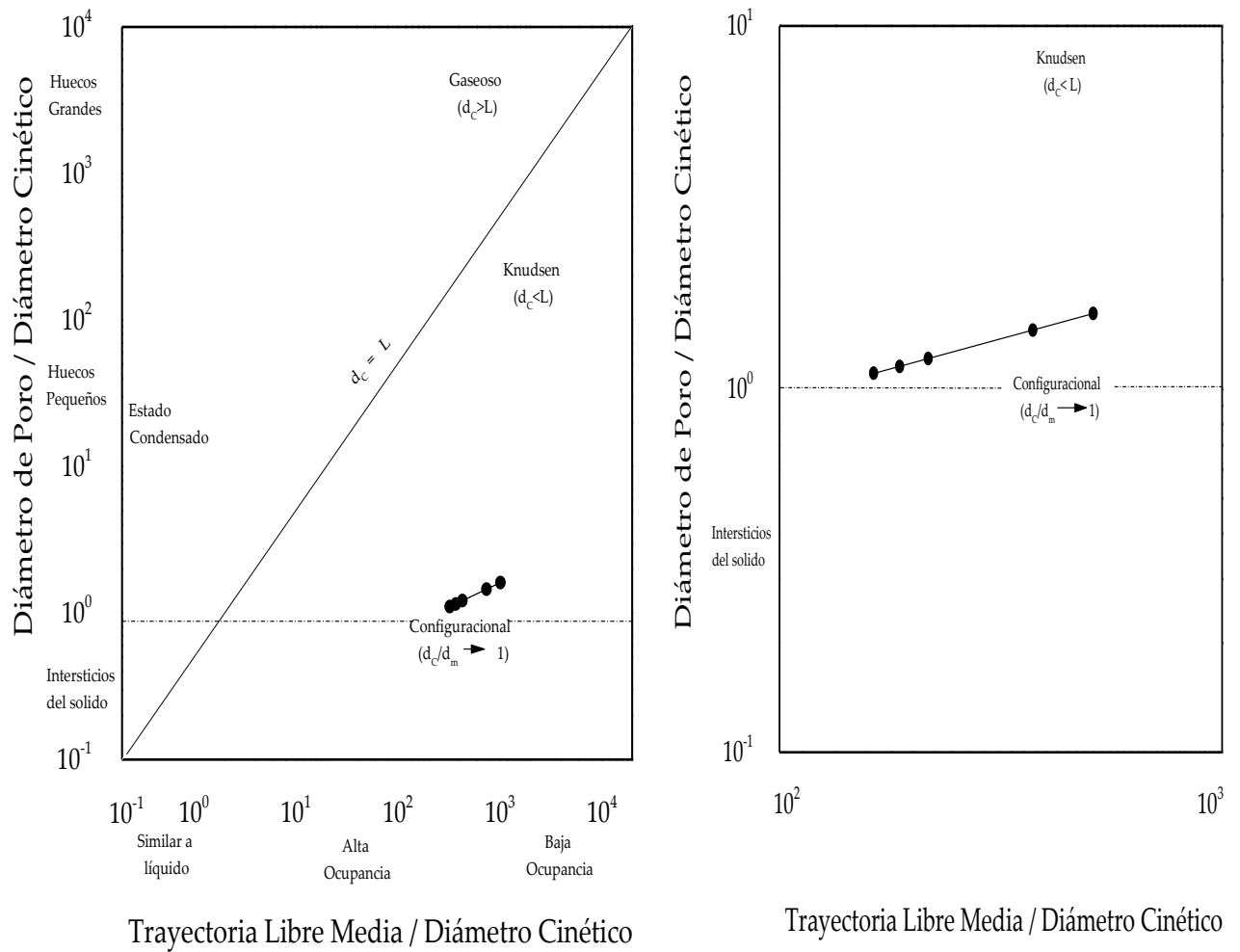
La difusividad ordinaria en los poros se debe principalmente por la colisión entre moléculas, mientras que la difusión Knudsen relaciona el transporte de masa con el área del poro y la de los canales, tomando en cuenta el espacio libre fraccionario y la tortuosidad, en otras palabras; la difusión es debida exclusivamente al choque de las moléculas con las paredes de los poros. Este tipo de difusión no puede ser descrita por la ley de Fick, debido a que ésta no contiene el término convectivo.

Los resultados de la Tabla 3.1.3.1-b muestran que la difusividad Knudsen es menor que la ordinaria, lo cual indica que la difusión que predomina es la de tipo Knudsen. Esto es debido a que las moléculas de todos los gases tienden a colisionar más con las paredes del poro que entre ellas mismas; haciendo que la difusión se vea fuertemente influenciada por el tamaño y forma de poro, así como por los diámetros cinéticos moleculares. La conclusión anterior puede comprobarse tomando como ejemplo dos de los gases estudiados; el gas cuya molécula tiene el menor diámetro molecular y el que tiene el mayor, es decir los coeficientes de transporte para He y para CH₄; la molécula

de He tiene un diámetro molecular 0.68 veces más pequeño que el diámetro de la de CH₄ y su trayectoria libre media es 2.14 veces mayor, es decir esta molécula recorre más del doble de distancia dentro de los poros de la zeolita que la que recorre CH₄ en los poros. De este modo el número Kn es también el doble que el de CH₄. Observando la Tabla 3.1.3.1-b puede decirse que, en general, la trayectoria libre media es inversamente proporcional al diámetro molecular; conforme más pequeña la molécula más grande es el número Kn, lo que significa que la molécula tiende más a chocar contra los poros de la zeolita, aumentando su trayectoria libre media y su número de Kn, por consecuencia predomina más la difusión Kn. Cuanto más grande sea la molécula, el tránsito en los poros se hace más corto, inclinando la difusión hacia difusión transitoria. Los regímenes de difusión dentro de los poros de una zeolita y sus mecanismos pueden ser explicados en función de parámetros como el diámetro de poro, diámetro cinético y trayectoria libre media (Xiao & Wei, 1992). Estos regímenes están relacionados semi-cuantitativamente con la razón del diámetro de poro promedio entre el diámetro cinético (Figura 3.1.3.1-a (a)). El régimen de difusión configuracional se alcanza cuando el diámetro cinético es comparable con el diámetro de poro. Cualitativamente, a baja concentración de moléculas (baja ocupancia), la transición del régimen de difusión Knudsen al configuracional ocurre cuando el tamaño de poro es muy cercano al tamaño de la molécula. Las moléculas que difunden bajo este régimen dentro de la zeolita pueden no estar tan libres como lo están en la difusión Kn, donde el efecto de los campos eléctricos en la superficie del sólido es mínimo. En las zeolitas, las moléculas nunca escapan completamente de los campos eléctricos cuando el tamaño de poro es comparable al tamaño molecular. Por otro lado, una molécula tampoco se deposita tan fuertemente en los huecos de una zeolita debido a que en ellas existen aperturas de poro bien definidas,

de forma que no permite la deposición de moléculas dentro de los intersticios. A altas concentraciones, las interacciones entre moléculas en la red zeolítica puede complicar aún más el comportamiento difusional. En todo caso, no existe una formula bien aceptada para estimar la difusividad en régimen configuracional, contrario a los mecanismos mencionados en la sección 1.3 (Xio & Wei, 1992). En la Figura 3.1.3.1-a (b) se muestra el régimen difusional obtenido experimentalmente para los cinco gases estudiados. CH_4 posee el menor valor de la razón entre diámetros de poro y cinético; debido a su diámetro cinético, es la única molécula que se acerca al régimen configuracional.

El diámetro del hueco de la zeolita LTA es 11.4 \AA , pero el tamaño de apertura del poro es 4.2 \AA por lo que, en teoría, las moléculas difunden una por una a través del poro, y ya que, a nivel bulk, los efectos de atracción entre los átomos de la red zeolítica y los que difunden, son despreciables solamente para moléculas no polares, puede concluirse que la difusión está controlada solamente por el tamaño de apertura del poro y por la concentración de moléculas. Si se cumple el hecho de las moléculas atraviesen el poro una por una, entonces las moléculas de He e H_2 deberían tener un flux mayor que las demás, sin embargo la siguiente sección, que corresponde a los resultados de permeación de gases, muestran que no siempre las moléculas más pequeñas son las que tienen los mayores valores de flux y permeación, lo que nos lleva a creer que no todos los poros de la membrana tienen un diámetro de apertura bien definido, es decir; existen imperfecciones de la membrana que facilitan el flujo de la molécula que se encuentre en mayor proporción, por lo que las moléculas difunden en paralelo a través de los poros zeolíticos y los no zeolíticos (poros del soporte).



a)

b)

Figura 3.1.3.1-a Régimen de flujo: Efecto del diámetro cinético, tamaño de poro y trayectoria libre media a) Modificado de Xiao & Wei, 1992, b) Resultados experimentales de este trabajo, 2016.

3.1.3.2 Estimación de las Energías de Activación de Difusión

La estimación de las energías de activación para llevar a cabo la difusión de moléculas en el poro de la zeolita LTA se evalúa en función de los campos potenciales (campos

creados por las fuerzas electrostáticas) entre una molécula y el poro de la zeolita, en el modelo de este sistema se considera que la pared del poro está constituido solo por átomos de oxígeno, por lo que las energías potenciales se deben a las interacciones de cada par molécula-oxígeno. La Figura 3.1.3.2-a muestra los resultados de las energías potenciales en la entrada del poro (Φ_e) y en el poro (Φ_p) en LTA para las distintas moléculas analizadas en este estudio. Como se observa en la figura, las moléculas con constantes de longitud de Lennard-Jones, σ_m , mayores experimentan fuertes fuerzas de atracción desde la estructura de la zeolita hacia la entrada del poro, conforme las constantes de longitud se incrementan. Una vez que σ_m son mayores que el diámetro de entrada de poro, las moléculas experimentan interacciones repulsivas de la entrada del poro. Esto significa que es difícil para una molécula con un valor de σ_m mayor que el diámetro de entrada de poro, residir en la entrada debido a las contracciones estéricas (Xiao & Wei, 1992). Los resultados de Φ_e muestran que incluso moléculas con d_m menor que 3 Å, experimentaran una atracción moderada hacia la pared mientras atraviesa el poro. La atracción se hace un poco más pronunciada para moléculas cuyo d_m se acerque al diámetro de poro. Cuando el diámetro molecular es mayor que el del poro, las interacciones entre la molécula y la entrada del poro se convierten en repulsivas, por lo que moléculas cuyo d_m sea cercano a 4.2 Å difícilmente entrarán en el poro de la LTA. La Figura 3.1.3.2-b da información acerca de la dependencia de la energía de activación con λ ($=d_m/d_c$). Para un valor de $\sigma_m/d_m = 1$, las energías de activación de difusión en LTA son prácticamente insignificantes (< 5 kJ/mol) si se tiene un valor de λ mayor que 0.5. En la figura se observa un pequeño incremento y después una disminución en la energía de activación para d_m/d_c menores que 0.75, esto es debido a la transición del caso en el que las moléculas experimentan ligeras fuerzas de atracción a el caso en el que

las fuerzas de atracción de la entrada del poro son fuertes. También observamos que se requiere mayor energía de activación para hacer pasar una molécula de O_2 (~3.7 kJ/mol) que una de N_2 (~3.4 kJ/mol). Este hecho, en conjunto con lo discutido en la sección 3.1.2 sobre los momentos polares de la molécula en la red zeolítica, pueden explicar en parte los resultados de la siguiente sección; en la que veremos que las permeaciones de O_2 son notablemente menores que las de N_2 .

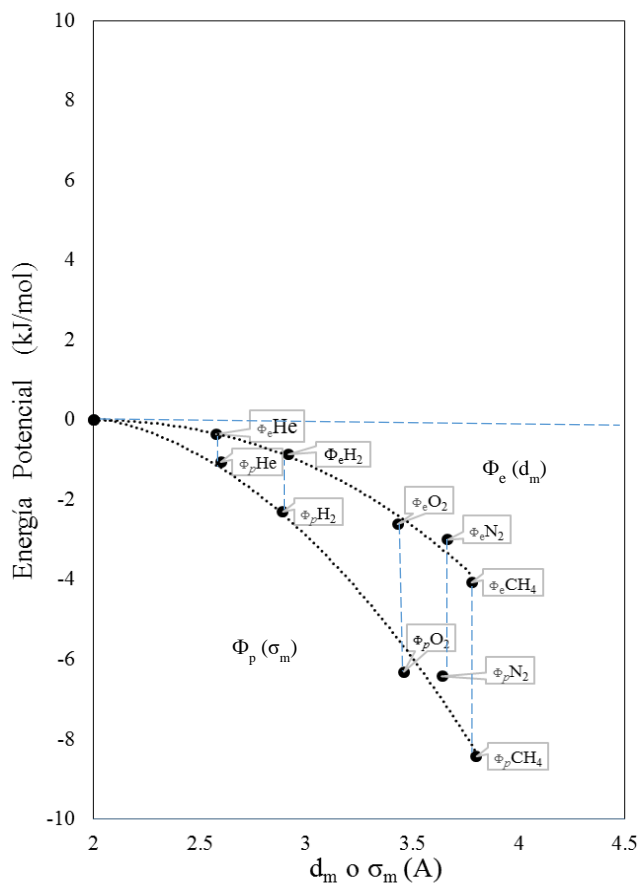


Figura 3.1.3.2-a Energías potenciales estimadas de moléculas en LTA.

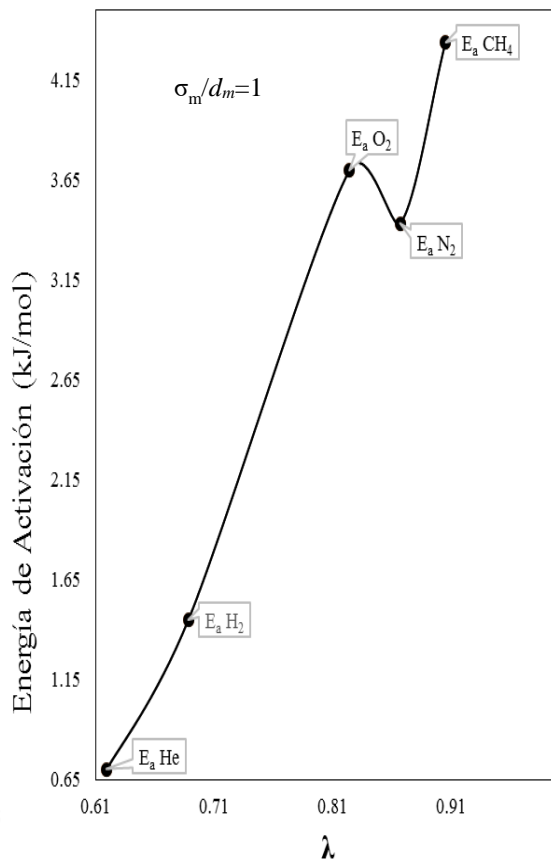


Figura 3.1.3.2-b Energías de activación estimadas de moléculas en LTA.

3.1.3.3 Permeación de He, H₂, O₂, N₂ y CH₄ en Membrana de LTA

En el Estado del Arte se analizaron casos de estudios de permeación con distintas membranas desde 1991 a la fecha. Los resultados de algunos de esos casos son los siguientes: En 1998-99 Van de Graff *et al.* realizaron experimentos con membranas de discos de acero inoxidable recubiertos de Silicalita-1, permearon gases puros y mezclas de gases mediante el método de W-K, usando He como gas acarreador a 27 °C y 1 atm de presión. Se tomaron los resultados de permeación de dos mezclas: He-Ne y He-CH₄ para compararlos, el flujo volumétrico total a la entrada del sistema fue de 100 mL/min. En el año 2000 Aoki *et al.* realizaron dos estudios para permeación de gases en mezcla, en el primero utilizaron una membrana zeolítica tubular ZSM-5, hicieron permear He e H₂ con el método W-K, usando Ar como gas acarreador a 27 °C y 1 atm; en el segundo utilizó una membrana tubular de zeolita tipo A, hicieron permear mezclas equimolares de gases con vapor de agua, se recopilaron los resultados de permeación de He, H₂, N₂, O₂ y CH₄. En 2001 Guan *et al.* mediante una membrana zeolítica tubular tipo NaA realizaron experimentos de permeación de gases acarreados con vapor de H₂O donde la concentración final de vapor en los experimentos fue de 3% y la presión total en ambos lados de la membrana fue de 101.3 kPa y a 35 °C, los resultados que se recopilaron para la comparación fue la permeación de H₂ y N₂. Todos estos resultados se encuentran comparados en la Figura 3.1.3.3-a junto con los resultados de permeación de los 5 gases estudiados en este trabajo.

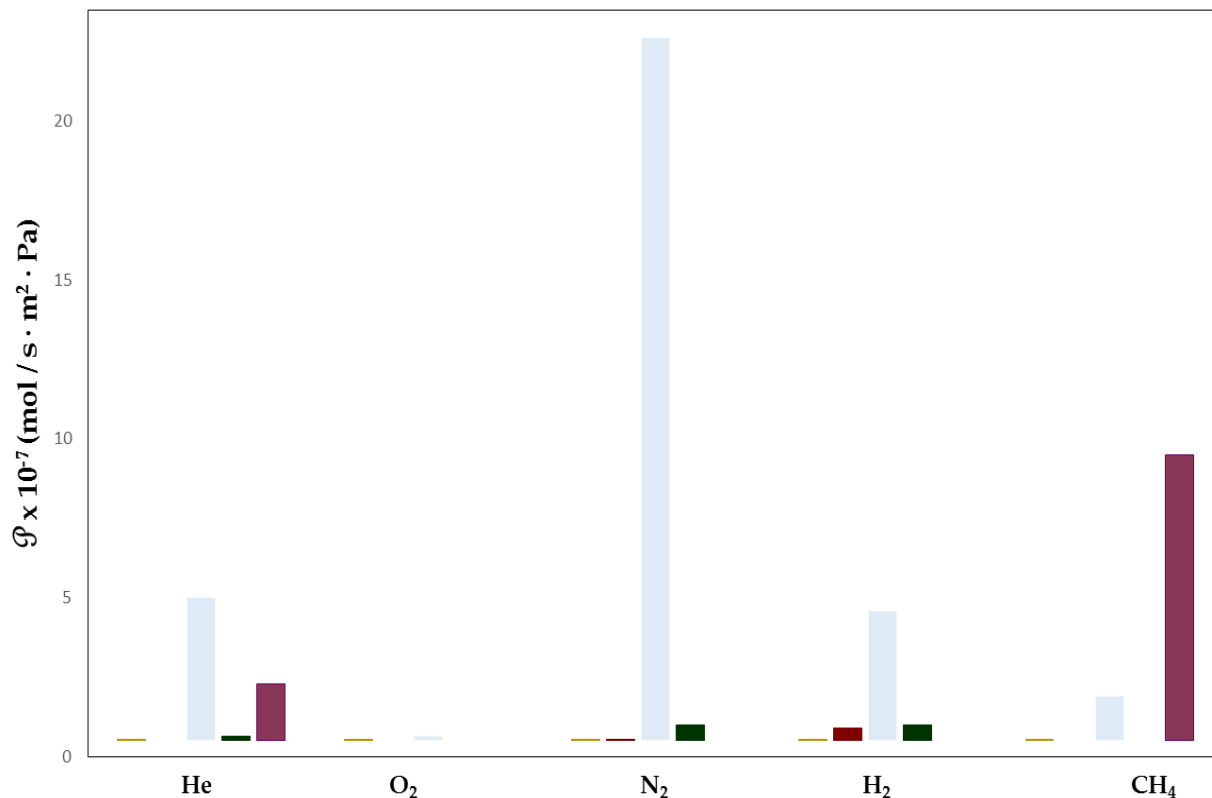


Figura 3.1.3.3-a. Comparación bibliográfica de las permeaciones de He, H₂, N₂, O₂ y CH₄: Van de Graff *et al.* con membrana LTA año 1998-99 (■), Aoki *et al.* con membrana LTA año 2000 (■), Aoki *et al.* con membrana ZSM-5 año 2000 (■), Guan *et al.* con membrana LTA año 2001 (■), este trabajo con membrana LTA año 2016 (■).

En la Tabla 3.1.3.3-a se comparan distintos valores de permeancia obtenidos en publicaciones anteriores utilizando exclusivamente membranas zeolíticas tipo A, explicadas en el Estado del Arte. Los resultados de Aoki *et al.* y Guan *et al.* reportados en esta tabla fueron obtenidos mediante los experimentos antes mencionados. Okamoto *et al.* realizaron en 2001 experimentos de permeación mediante vapor con una membrana tubular de zeolita A, con un flujo total de mezcla de vapor de H₂O-gas de 30 mL/min a condiciones estándar. En 2005 Xu *et al.* realizaron dos estudios de permeación de gases puros con el método ΔP , mediante una membrana de Zeolita A

sobre discos de α -alúmina. Por último Zah *et al.* realizaron en 2007 un estudio donde obtuvieron la permeancia de H₂ y N₂ con el método de flujo continuo usando membranas de zeolita tipo NaA.

Tabla 3.1.3.3-a. Comparación de la permeancia de distintos gases en membrana de zeolita tipo LTA obtenidas en este trabajo con otras membranas de zeolita tipo A de la literatura.

Zeolita / Soporte	Diámetro de poro promedio / nm	Método de permeación	Temperatura de permeación / °C	$\mathcal{P} \times 10^{-7} / \text{mol s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-2}$					Ref.
				He	N ₂	O ₂	H ₂	CH ₄	
Zeolita NaA sobre tubo de alúmina.	64	W-K (Ar)	201, 100 y 35	0.096 - 0.08	0.072 - 0.084	0.07 - 0.09	0.094 - 0.08	0.048 - 0.074	3
Zeolita NaA sobre tubos de -alúmina.	170	ΔP	105	-	1.0	-	3.68	-	56
Zeolita LTA sobre tubos de - alúmina.	150	W-K (Ar, He)	35	0.14	0.037	-	0.26	-	32
Zeolita NaA sobre discos de -alúmina.	0.43	ΔP	25	-	0.12	0.313	0.286	-	75
Zeolita NaA sobre discos de -alúmina.	0.41	ΔP	27 - 177	-	0.1 - 0.2	0.5 - 0.6	0.45 - 0.48	-	76
Tubos de Zeolitas NaA y policistalinas sobre alúmina.	0.42	Método de Flujo Continuo	23 y 107	-	1.2 - 2.2	-	8.9 - 3.95	-	77
Zeolita LTA sobre tubo de alúmina.	0.42×10^{-7}	W-K (N ₂)	25	4.5	33.5- 22.1	0.14	4.07	1.41	Este trabajo 2016

Los resultados generales de permeación demuestran que la variación en la relación de flujos influye fuertemente en la permeación individual de todos los gases, de forma que la permeancia aumenta cuando se aumenta la cantidad de gas presente en el sistema, estos resultados refuerzan la conclusión acerca de la difusión simultánea en los poros zeolíticos y no zeolíticos, dada en la sección anterior. Además, los datos proporcionados en la Tabla 3.1.3.3-a nos permiten ubicar a este estudio como el que reporta las mayores permeancias con zeolitas tipo A para gases en mezcla, en especial los resultados de N_2 . Este resultado podría ser explicado debido a los momentos cuadripolares que experimenta la molécula en la red zeolítica, este hecho característico de la molécula de N_2 implica la inexistencia de momentos dipolares, anulando de esta forma las débiles cohesiones que pudieran formarse, de esta forma N_2 atraviesa el poro con mayor facilidad, relativa a otras moléculas, por ejemplo como O_2 .

3.2 Permeación de He, N_2 y O_2 y Efecto del Flujo Volumétrico en la Entrada

A la fecha se han realizado diversos estudios sobre el efecto del diámetro cinético en la permeación. Uno de los más representativos fue el de Xu *et al* en 2005, quienes realizaron un estudio sobre la permeancia de distintos gases puros (H_2 , O_2 , N_2 y $n-C_4H_{10}$) en membranas de zeolita NaA en función del diámetro cinético. Ellos reportaron que la permeación disminuye con el aumento del diámetro cinético. De los gases estudiados por ellos, la molécula con menor diámetro cinético fue H_2 , y es la que presenta la mayor permeación, seguida de la de O_2 , N_2 y finalmente la de $n-C_4H_{10}$, en el siguiente orden: \mathcal{P} (mol / s m² Pa) $\mathcal{P}_{H_2} = 0.27 \times 10^7 > \mathcal{P}_{O_2} = 0.6 \times 10^7 > \mathcal{P}_{N_2} = 0.35 \times 10^7$

$> \mathcal{P}_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}} = 0.09 \times 10^7$ para sus respectivos diámetros cinéticos D_c (nm) $D_c \text{H}_2 = 0.289 <$
 $D_c \text{O}_2 = 0.346 < D_c \text{N}_2 = 0.364 < D_c n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 0.43$. En los experimentos realizados en
 esta tesis, He es la molécula con menor diámetro cinético (0.26 nm), es decir es 0.75 y
 0.71 veces el tamaño de la molécula de O_2 y N_2 , respectivamente. Sin embargo, los
 resultados de permeación mostrados en la Figura 3.2-a se observa que para relaciones de
 flujos bajas ($Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}} \leq 1.0$), N_2 es el gas que presenta la mayor permeación en mezcla de
 gases ternaria, y ésta es 7.4 veces mayor que la permeación de He cuando la relación de
 flujos volumétricos entre ambos gases ($Q_{\text{N}_2}/Q_{\text{He}}$) es igual a 0.79 ($Q_{\text{N}_2} = 0.8, \text{cm}^3/\text{s}$,
 $Q_{\text{He}} = 1.01 \text{cm}^3/\text{s}$), mientras que comparada con la de O_2 , es 240 veces mayor cuando
 $Q_{\text{N}_2}/Q_{\text{O}_2}$ es igual a 3.76 ($Q_{\text{N}_2} = 0.8 \text{cm}^3/\text{s}$, $Q_{\text{O}_2} = 0.2 \text{cm}^3/\text{s}$) (Tabla 3.1.3.3-a). En
 otras palabras $\mathcal{P}_{\text{N}_2} > \mathcal{P}_{\text{He}} > \mathcal{P}_{\text{O}_2}$, se propone entonces que esta variación en el orden de
 permeación es debida a la relación de flujos usados en los experimentos, esta afirmación
 se puede demostrar observando nuevamente la Figura 3.2-a, en la cual se observa que la
 permeación de He aumenta un 94% cuando se aumenta el flujo molar de He en el
 sistema en un 35%, mientras que la permeación de N_2 tiende a disminuir un 33% cuando
 el flujo de N_2 disminuye en un 8.6%. Los valores de permeación para H_2 y CH_4
 obtenidos, confirman lo anterior, ya que N_2 nuevamente es quien posee la mayor
 permeación, siendo 5.5 veces mayor la permeación de N_2 que la de H_2 y 15.7 veces mayor
 que la de CH_4 cuando $Q_{\text{H}_2\text{-CH}_4}/Q_{\text{N}_2} \leq 1.0$.

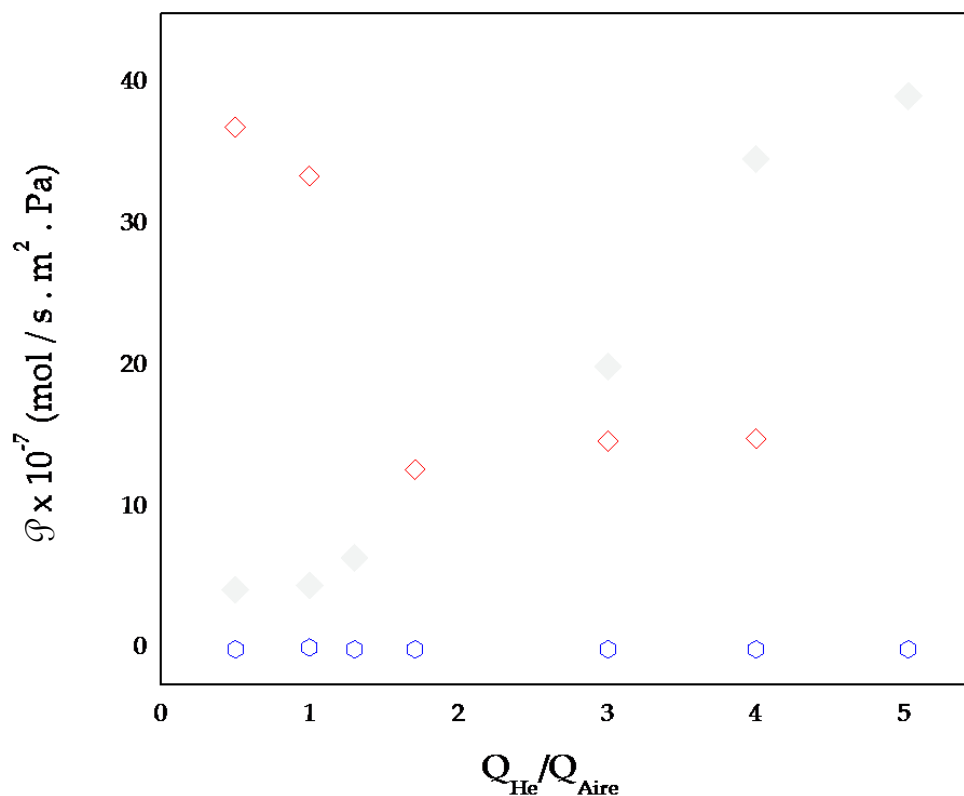


Figura 3.2-a. \mathcal{P}_{He} (\blacklozenge), \mathcal{P}_{N_2} (\blacklozenge) y \mathcal{P}_{O_2} (\blacklozenge) vs $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$.

Con las Ecuaciones 1.3-12 y 1.3-13 se relacionó la permeancia con el flux molar permeado, se realizó un análisis del efecto que tiene el cambio de flujo volumétrico a la entrada del sistema sobre el flux molar permeado. Un ejemplo de esta relación, es el que fue realizado en 2013 por Abuín *et al.*, en el cual estudiaron la permeación de gases puros (O_2 , N_2 , CO_2 y C_4H_{10}) mediante una membrana que consiste en un soporte de α -alúmina con recubrimiento de tres capas de zeolita ZSM-5, cuyo tamaño de poro promedio fue de aproximadamente de 5 Å, variando el flujo de entrada al sistema de cada gas puro. Se compararon los resultados de flux molar permeado (J_i) de O_2 y N_2 obtenidos por ellos con los aquí obtenidos cuando se varía el flujo volumétrico de cada gas en la entrada del sistema. Ellos utilizaron flujos de entrada más altos ($Q_{\text{Ent}}=200-600$

mL/min para O₂ y N₂) que los utilizados en este estudio (Q_{Ent}=2-13 ml/min para O₂ y Q_{Ent}=9-50 ml/min para N₂) lo cual afecta el flux permeado, como queda demostrado en la Figura 3.2-b. Ellos obtuvieron que O₂ tiene una permeación mayor que la de N₂ debido a la diferencia de tamaños entre ambas moléculas y que conforme se aumenta el caudal a la entrada se aumenta el flux molar permeado (en un 49% y 41% para O₂ y N₂, respectivamente), sin embargo la diferencia de flux permeados entre ambos gases es pequeña (diferencia de flux entre O₂ y N₂ de los experimentos de Abuín *et al.* = 0.003 mol/s·m²) y es pequeña debido a que el flujo de entrada en el sistema es el mismo para los dos gases. Comparado con el estudio de ellos la diferencia de flux permeados entre O₂ y N₂ de este estudio es grande (diferencia de flux entre O₂ y N₂ de este estudio = 0.086 mol/s·m²) y es grande debido a que la diferencia de flujos de entrada de los dos gases también es grande (diferencia de flujos entre O₂ y N₂ de este estudio = 37 mL/min), esta diferencia en los flujos de entrada es un factor determinante en la cantidad de flux permeado, en la Figura 3.2-b se observa este efecto. En el caso de N₂ el flux aumenta súbitamente en un 12% (para flujos de entrada de 10 a 47 mL/min) su flux inicial, en cambio el flux de O₂ se mantiene en cero (para flujos de entrada de 3 a 13 mL/min). Finalmente, con este análisis se puede concluir que la permeación aumenta con el aumento del caudal a la entrada. En ambos estudios se observa que el efecto del flujo volumétrico a la entrada en el flux molar permeado está descrito por un ajuste de datos experimentales lineal, lo que indica que la eficacia de transferencia de masa tiene un valor relativamente constante. La diferencia en el porcentaje de flux molar permeado entre este trabajo y el de Abuín *et al.* es dos órdenes de magnitud mayor para N₂, mientras que para O₂ es 6 órdenes de magnitud menor que el de Abuín *et al.*, esto es; la transferencia de masa en moles de este trabajo es 400% mayor en el caso de N₂, aun

cuando el flujo volumétrico en la entrada es solo el 8% del flujo del otro trabajo. En el caso de O_2 la transferencia de masa en este trabajo no es cero, pero comparada con la del otro trabajo es despreciable; esto se atribuye a que los enlaces de Van der Waals generados entre las moléculas de O_2 permeadas y las de O_2 de la red zeolítica contribuyen a la disminución de su eficiencia de permeación, y además que el flujo volumétrico en la entrada solamente es el 2% del flujo utilizado por ellos.

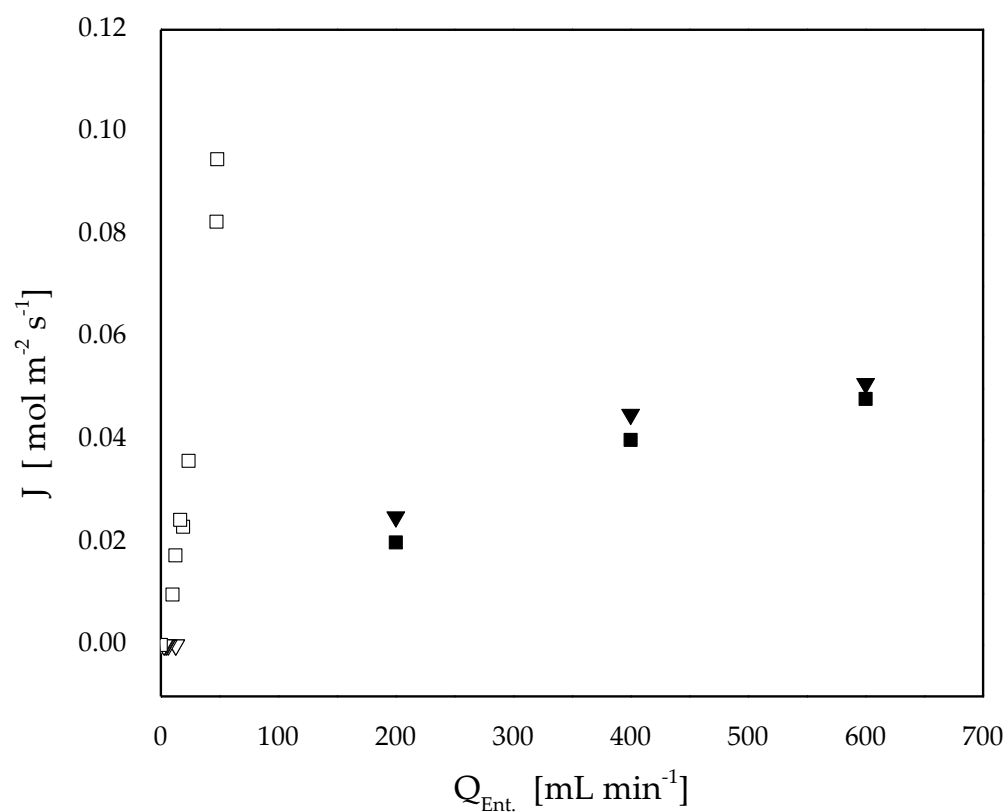


Figura 3.2-b. J_{N_2} (■) y J_{O_2} (▼) permeados obtenidos por Abuín *et al.* con ZSM-5 y J_{N_2} (□) y J_{O_2} (▽) permeados obtenidos en este trabajo contra el flujo volumétrico en la entrada del sistema.

3.2.1 Efecto de la Relación de Flujos $Q_{\text{He}}/Q_{\text{O}_2}$ en la Fracción Molar Permeada

Los resultados obtenidos con LTA se reportan cuando se opera con flujo en paralelo y en contracorriente. En el caso de operación en paralelo la fracción de He en el tubo corresponde a la fracción retenida y el ajuste matemático de estos valores experimentales muestran un comportamiento de tipo sigmoidal, la fracción retenida aumenta de 0.4 a 0.8 cuando la relación de flujos $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ es de 0.5 a 3.0, después de esta relación la cantidad retenida se mantiene constante. Las fracciones en el tubo de O_2 y N_2 , fracciones permeadas, disminuyen con la razón de flujos, $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ de 0.5 a 7.5. En la Figura 3.2.1-a, puede observarse que la fracción de N_2 disminuye hasta cero; mientras que para O_2 se tiene un comportamiento lineal, es decir la fracción permeada de O_2 es independiente la relación de flujos $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$, pero si se aumenta la escala en la gráfica de la fracción permeada de O_2 contra la relación de flujos se tiene que la fracción de oxígeno aumenta con un ajuste asociado a los datos experimentales de tipo polinómico, sin embargo este aumento es prácticamente nulo ($\chi_{\text{INICIAL } \text{O}_2} = 3 \times 10^{-5}$, $\chi_{\text{FINAL } \text{O}_2} = 4 \times 10^{-5}$).

A partir de estos experimentos se determinó la influencia de la relación de flujos en la fracción permeada de He, O_2 y N_2 . Los resultados demuestran un efecto considerable en la permeación de los tres gases; para N_2 el efecto es disminutivo ($\chi_{\text{INICIAL } \text{N}_2} = 0.96$ a $\chi_{\text{FINAL } \text{N}_2} = 0.0072$), mientras que para He es lo inverso ($\chi_{\text{INICIAL } \text{He}} = 0.041$ a $\chi_{\text{FINAL } \text{He}} = 0.99$). Dado que al inicio del experimento el 96 % de la corriente de salida de la coraza es N_2 y al final del experimento el 99 % de la corriente está ocupado por He, se concluye que la alta permeación de He impide la del N_2 , esto se atribuye principalmente a la diferencia

de diámetros cinéticos entre He ($d_p = 0.26$ nm.) y N₂ ($d_p = 0.364$ nm.). En estos experimentos el comportamiento de O₂ no es tan evidente dado que la máxima cantidad de este gas presente en todos los experimentos fue tan solo el 10% de la mezcla de entrada.

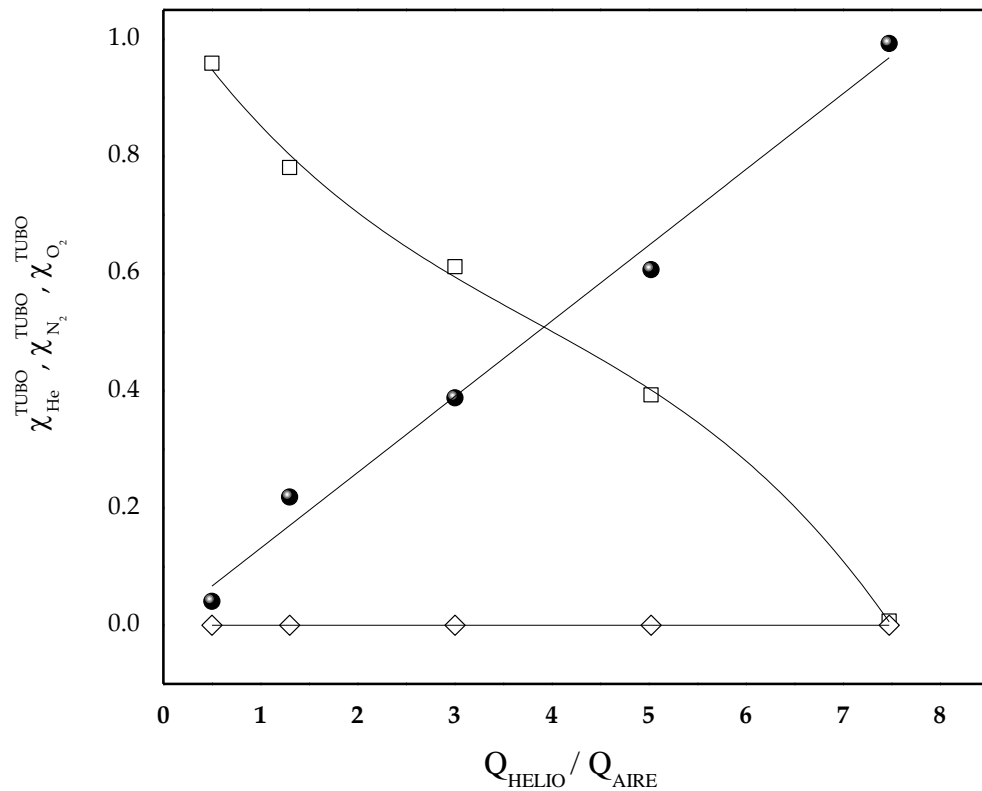


Figura 3.2.1-a (●), $\chi_{\text{N}_2}^{\text{TUBO}}$ (□), $\chi_{\text{O}_2}^{\text{TUBO}}$ (◇) y b) $\chi_{\text{O}_2}^{\text{TUBO}}$ en estado estacionario contra $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ con membrana LTA operando con flujo en paralelo.

Los resultados cuando se opera en contracorriente se muestran en la Figura 3.2.1-b. La fracción retenida de He aumenta de 0.05 a 0.75 cuando la relación de flujos se aumenta de 0.5 a 5 y el ajuste asociado a los datos experimentales es polinomial. La fracción permeada de N₂ decae desde 0.95 hasta 0.26 para las mismas relaciones de flujo; la

fracción permeada de oxígeno nuevamente parece ser independiente de tales relaciones de flujos, sin embargo una ampliación en la escala de la fracción molar muestra un aumento que sigue un ajuste polinómico aun cuando la $\chi_{O_2}^{TUBO}$ se incrementa en 1×10^5 .

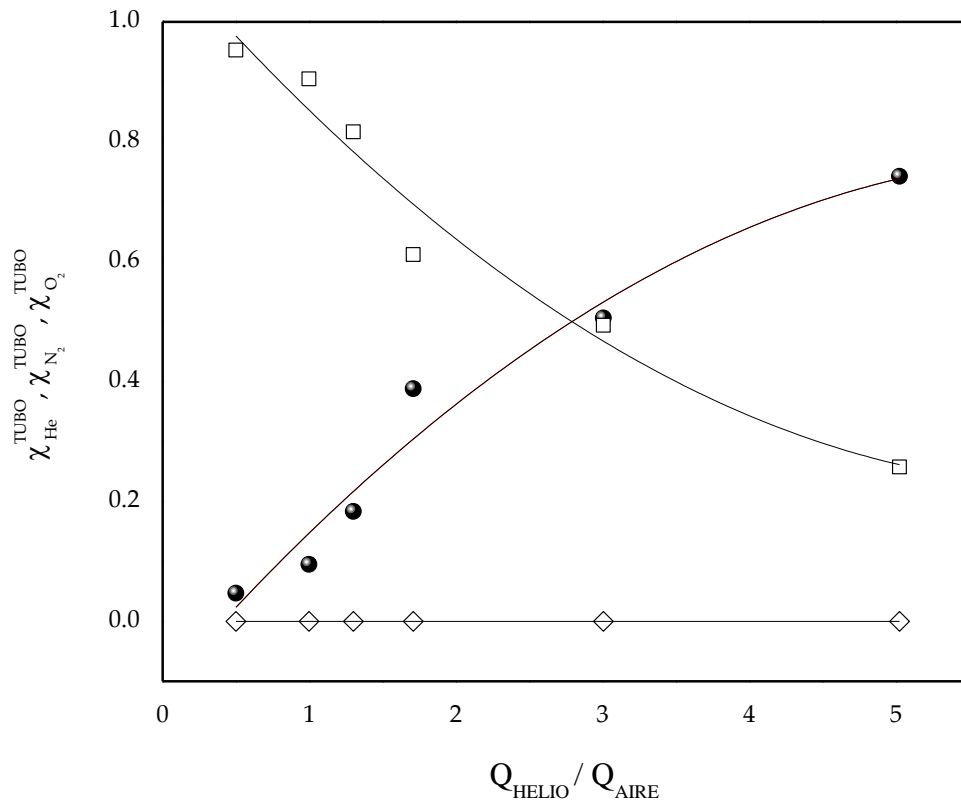


Figura 3.2.1-b χ_{He}^{TUBO} (●), $\chi_{N_2}^{TUBO}$ (□) y $\chi_{O_2}^{TUBO}$ (◇) en estado estacionario contra Q_{He}/Q_{Aire} con membrana LTA operando con flujo en contracorriente.

Las gráficas anteriores demuestran que el modo de operación determina la eficiencia de masa permeada; siendo el modo de contracorriente el que más favorece la permeación de He. En estos experimentos la relación de flujos incrementa la fracción molar permeada de He, este efecto se atribuye al hecho de que He tiene un diámetro cinético menor que el de O_2 y N_2 y por lo tanto una mayor facilidad para transportarse a través de los

poros, y es con relaciones $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ mayores que 3, que existe la cantidad suficiente de He para que su permeancia sea mayor que la de los otros dos gases. La relación de flujos es inversamente proporcional a la fracción permeada de N_2 , para relaciones $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ menores que 3, N_2 tiene mayor permeancia que la de He, pero conforme se aumente $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ se disminuirá la fracción de N_2 . $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ no afecta en la fracción permeada de O_2 debido a la baja cantidad de O_2 manejado en las relaciones de flujo.

3.2.2 Efecto del Tiempo Espacial en el Rendimiento de la Fracción Molar Permeada

En el estado de arte se explicaron dos estudios que relacionan el tiempo espacial y la fracción molar permeada. El primero fue el desarrollado por Hussain *et al.* en 2006 donde estudiaron la transferencia de calor y masa mediante membranas tubulares de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con dos capas externas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una capa interna de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados de permeación de He en función de la relación de flujos obtenidos por ellos se compararon con los obtenidos por Hernández *et al.* en 2015 y con los obtenidos en este estudio (Figura 3.2.2-a).

En la Figura 3.2.2-a se muestran los resultados de la fracción permeada de He cuando se ha alcanzado el estado estacionario contra la relación de tiempos espaciales, cuyo ajuste de los datos experimentales exhibe un comportamiento exponencial. Dado que los volúmenes de coraza y de tubo son constantes, la relación de tiempos espaciales varía solamente con la relación de flujos alimentados, de modo que la fracción permeada de He aumentará exponencialmente cuando se aumente la relación $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$. Se obtuvo que

tanto la zeolita ZSM-5 como LTA se comportan de manera semejante en cuanto a la permeación de He, sin embargo, para las mismas relaciones de tiempos espaciales el rendimiento de la fracción permeada de He puede llegar a aumentarse un 15% cuando se utiliza una membrana zeolítica LTA en vez de una ZSM-5. La velocidad de los flujos que fueron utilizados por Hussain *et al.* son un orden de magnitud mayores que los usados aquí, (ellos mantuvieron un flujo de N₂ constante) y solo unos cuantos resultados de ellos son comparables con los otros dos trabajos; no obstante, puede observarse que desde el inicio la permeancia de He que ellos obtienen es más alta que la que se obtiene con LTA y con ZSM-5. Dos comportamientos se hacen evidentes en la Figura 3.2.2-a; el primero es el marcado aumento de la fracción permeada de He en el rango de tiempos espaciales de 5 a 25, donde la relación $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}}$ es de 0.5 a 3.0, posterior a ese valor se observa el segundo comportamiento que es una tendencia relativamente lineal hasta que $\chi_{\text{He}}^{\text{CORAZA}}$ alcanza un valor constante donde, a estas condiciones, la permeancia de He ya no aumenta más. Considerando que la diferencia de tamaños de poro entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p = 2,730$ nm) y la zeolita LTA es grande ($\Delta d_p = 2,700$ nm) puede decirse que a pesar de la reducción del área disponible para la transferencia de masa, la cantidad de He permeado (χ_{He}) por la zeolita LTA se encuentra en el mismo intervalo que la cantidad de He permeado que se obtiene cuando se utiliza alúmina cuyos poros son 65 veces más grandes que los de LTA.

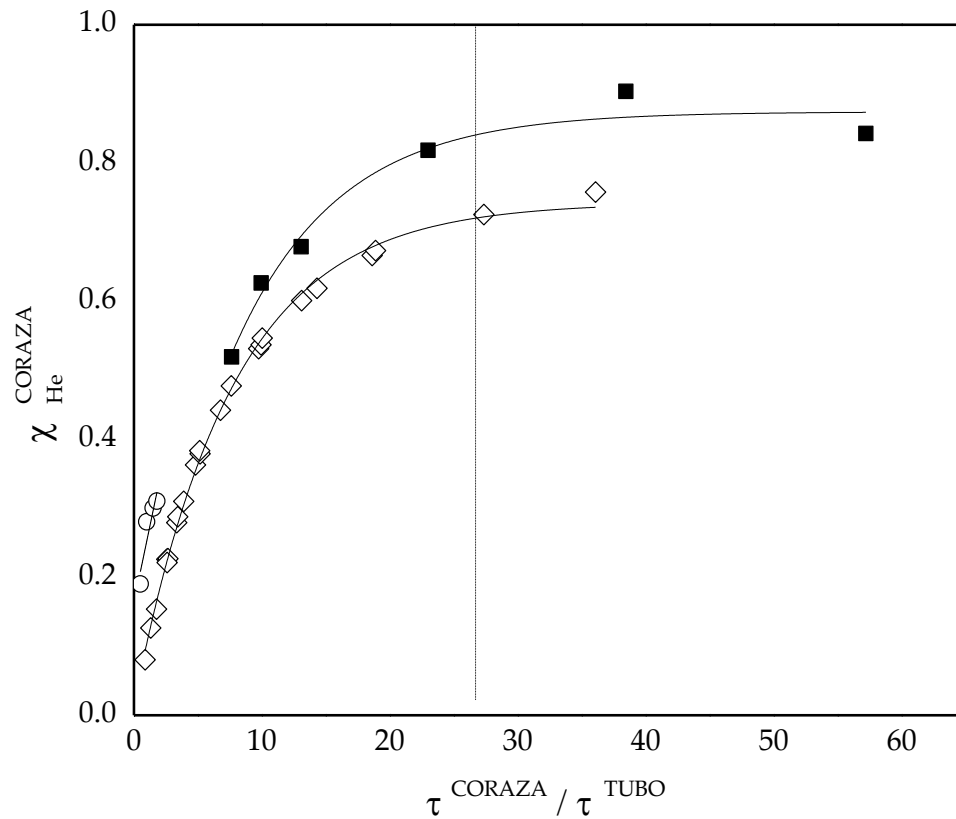


Figura 3.2.2-a Fracción molar de He en el lado de la coraza de Hernández *et al.* (\diamond), Hussain *et al.* (\circ), este trabajo (\blacksquare) contra la relación de tiempos espaciales.

También se obtuvieron resultados de la fracción de O_2 a la salida del tubo en estado estacionario en función de la relación de tiempos espaciales de la coraza y del tubo en escala logarítmica (Figura 3.2.2-b). Se encontró que la permeancia de O_2 , al igual que la de He, aumenta con $\tau^{CORAZA}/\tau^{TUBO}$. Sin embargo para estas condiciones y a tan bajas concentraciones de O_2 , los valores de permeancia para O_2 comparados con los de He son tan pequeños que se considera que el efecto que tiene la relación de tiempos espaciales en la fracción permeada de O_2 es despreciable.

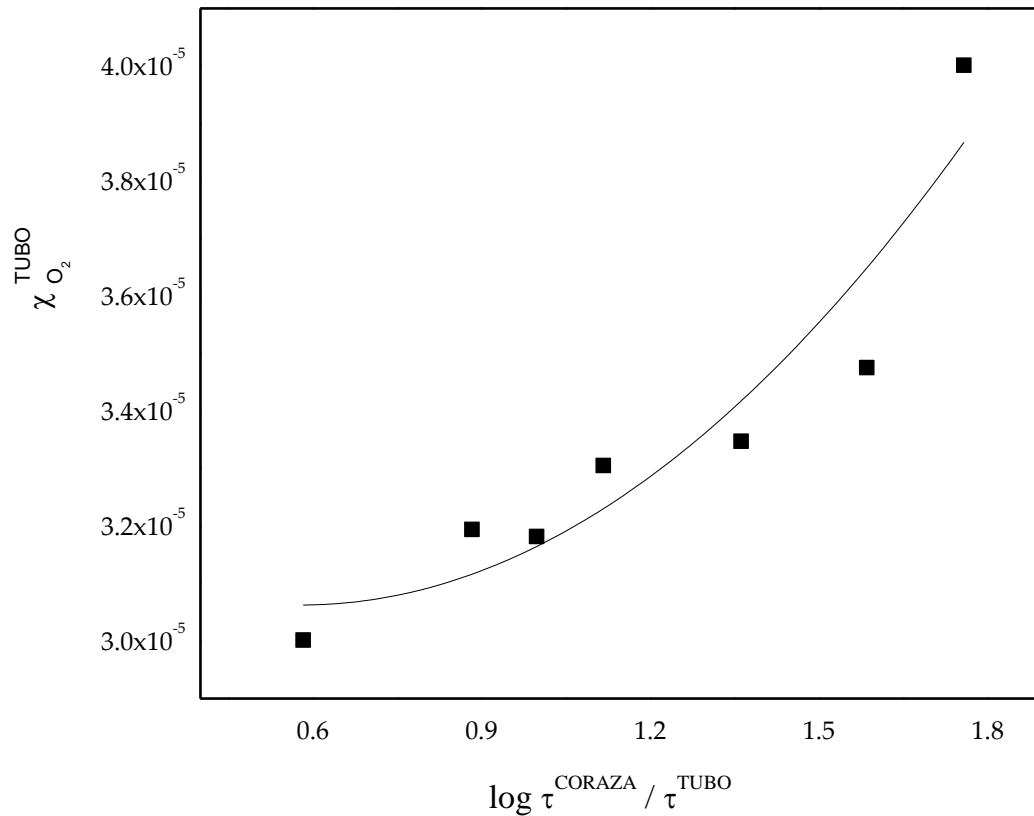


Figura 3.2.2-b Fracción molar de O_2 en el lado del tubo contra la relación de tiempos espaciales.

El tamaño del sistema es determinante en el grado de permeación que pueda alcanzarse, de esta forma la permeancia depende fuertemente de la relación de tiempos espaciales. Un ejemplo que demuestra cómo afecta el volumen de la región en la permeación, es la comparación entre este trabajo y un estudio realizado por Gilron & Soffer en 2002. Ellos utilizaron un módulo de permeación constituido por 20 membranas tubulares de fibra de carbono, e hicieron permear 5 gases puros (He , H_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) a 25°C y con diferencia de presión total de 2 bar. A pesar de que son distintos procesos, el sistema de permeación de ellos se asemeja al usado en este trabajo, por el hecho de que se tienen dos regiones: coraza y tubo, cuyos volúmenes son 19 y 46 veces menores, respectivamente, que los volúmenes de las regiones de este trabajo. Lo que es interesante

notar es que los resultados de permeación de He, H₂, N₂ y CH₄ son 8 órdenes de magnitud mayores en este estudio (4.5, 1.2, 29, 1.2 x 10⁸, respectivamente). La diferencia de tamaños entre ambos sistemas es bastante pequeño comparado con la diferencia en los resultados de permeación. Hay que considerar, además, que Gilron & Soffer necesitaron diferencia de presión para lograr sus permeaciones, mientras que en este trabajo se obtuvieron mejores resultados solamente variando la relación de flujos. Entonces, el tiempo espacial tiene el mismo efecto que tiene la variación de la relación de flujos en la fracción molar permeada más el volumen de ambas regiones, es decir; la permeación solo aumenta con el aumento de la relación de tiempos espaciales. En conclusión, $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO}$, puede ser usado como criterio para proporcionar una permeación efectiva. Si se fijan las condiciones físicas del sistema, una combinación óptima de la relación de flujos proporcionará una permeación eficiente del gas deseado, por otro lado, si la relación de flujos alimentados es conocida y fija, el sistema de membrana tubular puede ser diseñado para obtener la permeación requerida. En este caso, Q_{He}/Q_{Aire} es un flujo fijo, el volumen de la coraza es mayor que el del tubo, de esa forma la permeación es más alta en el lado donde el volumen es mayor.

3.2.3 Análisis del Coeficiente de Tránsito de Masa y de los Números Péclet (Pe), Sherwood (Sh) y Reynolds (Re) para una Mezcla Ternaria He-O₂-N₂

En esta sección se analizará la transferencia de masa mediante la obtención del coeficiente de transferencia de masa y la interpretación de los resultados cuantitativos

de tres importantes números adimensionales: Sh, Pe y Re, los cuales controlan el transporte de masa y momento del tubo a la coraza y viceversa, para la mezcla ternaria He-O₂-N₂.

La transferencia de masa a través del poro usualmente se expresa mediante un coeficiente de transferencia, en el cual el flux total es el producto del área superficial externa, el coeficiente de transferencia y una diferencia de concentraciones. En general la concentración variará de un punto a otro sobre la superficie y, un valor promedio de concentración puede ser usado para obtener un coeficiente de transferencia promedio (Aris, 1975). Para obtener este coeficiente, se promediaron las propiedades \mathcal{D} , μ , Re, Sc, Sh, entre otras, de los tres gases en mezcla (He, O₂, N₂) de la siguiente forma

$$\hat{K}_{c \text{ Prom}}^R = \frac{\hat{Sh}^R_{\text{Prom}} \hat{D}^R_{i\text{-mezProm}}}{D_h^R} [=] \frac{cm}{s} \quad 3.2.3-1$$

Donde Sh^R_{Prom} es Sherwood promedio en la región, $\mathcal{D}^R_{i\text{-mez Prom}}$ es la difusividad promedio del componente i en la mezcla y D_h^R es el diámetro hidráulico en la región. El cálculo para obtener estos parámetros se detallan en el Apéndice C. Los resultados se muestran graficados contra $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO}$ en la Figura 3.2.3-a.

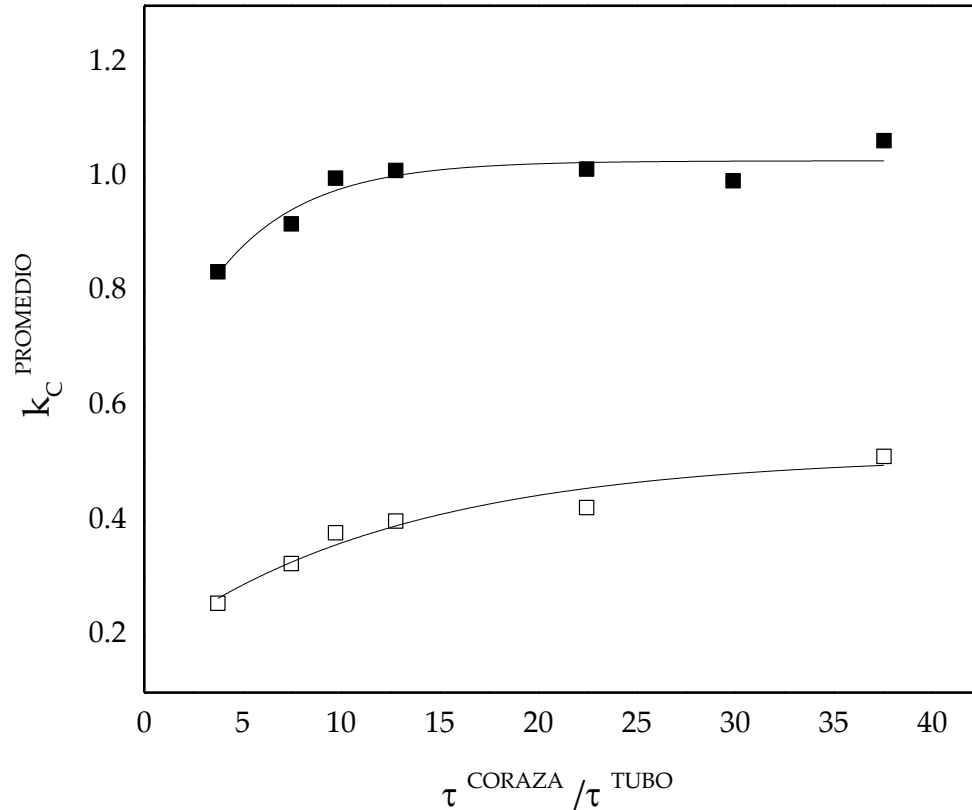


Figura 3.2.3-a Coeficientes de transferencia de masa promediados en las regiones del tubo (■) y la coraza (□) y contra la relación de tiempos espaciales.

Puede observarse que el coeficiente de transferencia de masa del lado del tubo es dos veces mayor que el del lado de la coraza cuando las razones de tiempos espaciales son menores que 15; a partir de este valor, el cambio en la transferencia de masa es prácticamente lineal en ambas regiones. El hecho de que se duplique la transferencia de masa en el lado del tubo que en el de la coraza, podría deberse a la diferencia de volúmenes entre ambas regiones, dado que la relación de flujos es constante; un área menor provoca más choques de las moléculas contra las paredes de la membrana, favoreciendo la difusión Knudsen.

Con el número de Sherwood se obtiene la relación entre difusividad másica y difusividad molecular, cuando se trata de difusión simple, este número adimensional depende

solamente de la geometría de la partícula, o en este caso del poro. En situaciones más complicadas, como son presencia de flujo alrededor del poro y transferencia simultánea de masa y calor, Sh se convierte en una función, no sólo de la geometría, sino también de otros grupos adimensionales como son los números de Reynolds y Schmidt. Este número puede ser calculado por correlaciones (Cussler, 2007); que están dadas en el tubo por $Sh^T = 1.62(d^T Re^T Sc^T/L)^{0.33}$ y en la coraza por $Sh^c = 1.25(d^c Re^c/L)^{0.93}(Sc^c)^{0.33}$, cuando el flujo es laminar. El número de Schmidt está definido por $Sc^R = \mu^R / (\rho^R D^R)$ e indica la relación de la difusividad de momentum con la difusividad másica. La ecuación de Reynolds define la relación entre los efectos convectivos sobre los difusivos, y es:

$$Re^R = D_h^R \rho_{mez}^R \langle v_{mez}^R \rangle / \mu_{mez}^R, \text{ donde } \langle v_{i,mez}^R \rangle = Q_{mez}^R / A^R.$$

Por otra parte el número de Péclet relaciona la transferencia de masa por convección y difusión en la región, fue calculado con mediante $Pe_i^R = R_h^R \langle v_{i,mez}^R \rangle / D_{i,mez}^R$. Primeramente, cuando $Pe = 1$ los efectos por convección y por difusión se igualan, no hay una transferencia neta de momentum, para $Pe > 1$ se esperarí que el transporte de masa sea independiente de la difusión debido a que son los efectos convectivos los que predominan, sin embargo, aún para Péclet altos la difusión no puede ser despreciada, debido a que el transporte por convección tiene lugar solamente en la dirección del fluido y está dirección es tangencial a la superficie por donde fluye. El transporte de masa a través de la superficie no puede ser debido a la convección, porque el flujo no atraviesa la superficie, sino que es la difusión molecular la lleva a cabo el transporte, por lo tanto los efectos difusivos no se desprecian. Cuando $Pe < 1$ dominan los efectos difusivos, sin embargo, en el caso de tubos y canales la convección afecta de manera importante, por lo que debe de ser considerada a lo largo del tubo. A este último caso corresponden todos los valores de Péclet obtenidos en esta

sección, excepto los de O_2 . En la Figura 3.2.3-b se muestra cómo afecta la relación de tiempos espaciales en dicho número, el cual fue calculado considerando como longitud característica el radio hidráulico de la región, es decir, considerando la transferencia de masa en la sección transversal de la región y se graficó contra la relación de tiempos espaciales con la finalidad de observar el cambio de Pe cuando se aumenta los flujos volumétricos a la entrada. Para He y N_2 el efecto es exactamente igual, en la región del tubo existen dos etapas; en la primera de ellas se observa un aumento exponencial de Pe , esto significa que el flujo volumétrico a la entrada favorece la transferencia de masa por convección, después de que se han alcanzado valores de $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO} > 15$, Pe es independiente de este parámetro. Este comportamiento, es consistente con el número de Reynolds, pues aumentar $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO}$ significa que las fuerzas inerciales se incrementan, cuando se ha alcanzado un valor igual a 15, Pe ya no cambia y Re alcanza su valor máximo, luego de ese valor las fuerzas viscosas comienzan a dominar sobre las inerciales, haciendo que Re decaiga. Por otro lado, en la región de la coraza, aunque el comportamiento es similar para ambos gases, se observa que para He, Pe siempre es mayor en la región del tubo que en la de la coraza, distinto a N_2 que cuando $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO} < 10$, Pe de ambas regiones compiten, hasta que los efectos convectivos en el tubo ganan sobre los de la coraza. En esta región Re es menor que en la región del tubo y desciende de forma casi lineal cuando se aumenta $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO}$. O_2 presenta los valores de Pe más altos y un comportamiento diferente al de los tres gases estudiados. En este caso, la advección aumenta rápidamente para valores de $\tau^{CORAZA} / \tau^{TUBO} < 10$, después de este valor la convección disminuye tan rápido como aumentó, este efecto coincide con el cambio de Re y es el mismo en el tubo que en la coraza, siendo en esta última donde el efecto es menor.

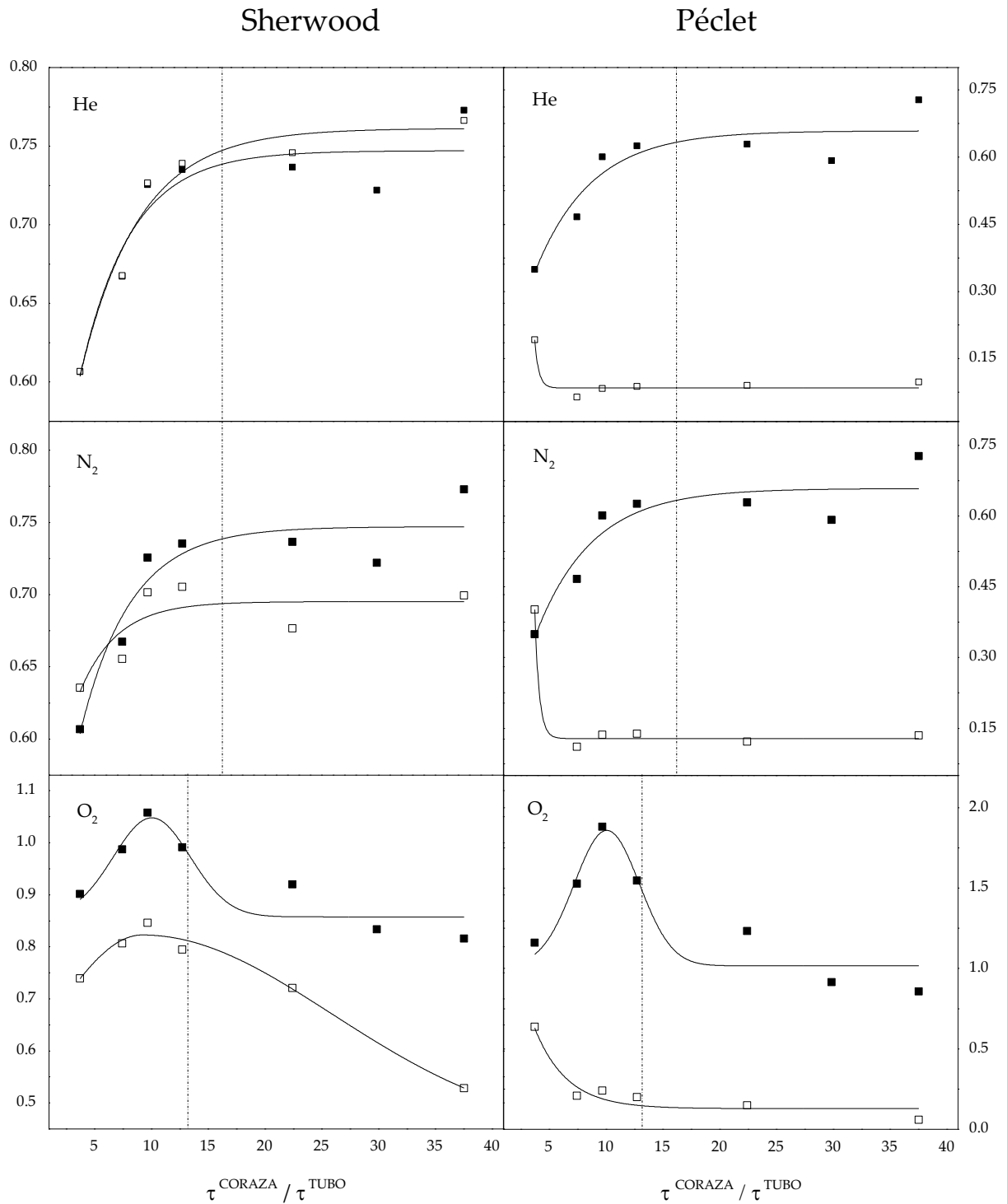


Figura 3.2.3-b Números adimensionales de Péclet y Sherwood para He, O₂ y N₂ en la regiones de la coraza (□) y tubo (■) contra la relación de tiempos espaciales.

3.3 Separación de H₂

En ésta sección se abordan dos aspectos específicos relacionados a H₂: permeación y selectividad de H₂. Este tema ha sido ampliamente estudiado, pues a partir del año 1990 el número de publicaciones científicas mundiales relacionadas con la energía de H₂ se ha incrementado linealmente. Sin embargo, este tema aún resulta ser una atractiva fuente de investigación, es por ello que, en este trabajo, además de estudiar la eficiencia de separación y la selectividad de H₂ con membrana, se estudió el efecto de dos variables escasamente estudiadas, como son la variación en el área de permeado y en la relación de flujos de entrada.

3.3.1 Efecto de la Disminución del Área de Permeado en la Separación

Un parámetro importante que podría influir de manera sustancial en la permeación de gases con membranas es su longitud, hasta donde se sabe, ninguna investigación experimental se ha realizado variando este parámetro. En cambio, existen algunos modelos matemáticos que predicen la separación de gases en función del área de permeado (Valdés et al., 2014, Xu et al., 1999).

La eficiencia de permeación fue definida como $\eta = (F_M^{ST} \chi_M^{ST} / F_M^{EC} \chi_M^{EC})$. Los resultados de evaluar la eficiencia de permeación de gases en mezcla variando la longitud de la membrana se dan en la Figura 3.3.1-a. Para estos resultados Q_{H_2} / Q_{CH_4} es igual a 1 y constante, $Pe_{Promedio}^C = Pe_{Promedio}^T = 1$ y $She_{Promedio}^C = She_{Promedio}^T = 1$. Los resultados del cambio en longitud de la membrana muestran que una longitud mayor no garantiza una mayor

permeación. Cuando $l^N = 0.6$, la permeación aumentó un 65%, 50% y 20% para N_2 , H_2 y CH_4 respectivamente, después de esa longitud la permeación se mantuvo en un valor constante.

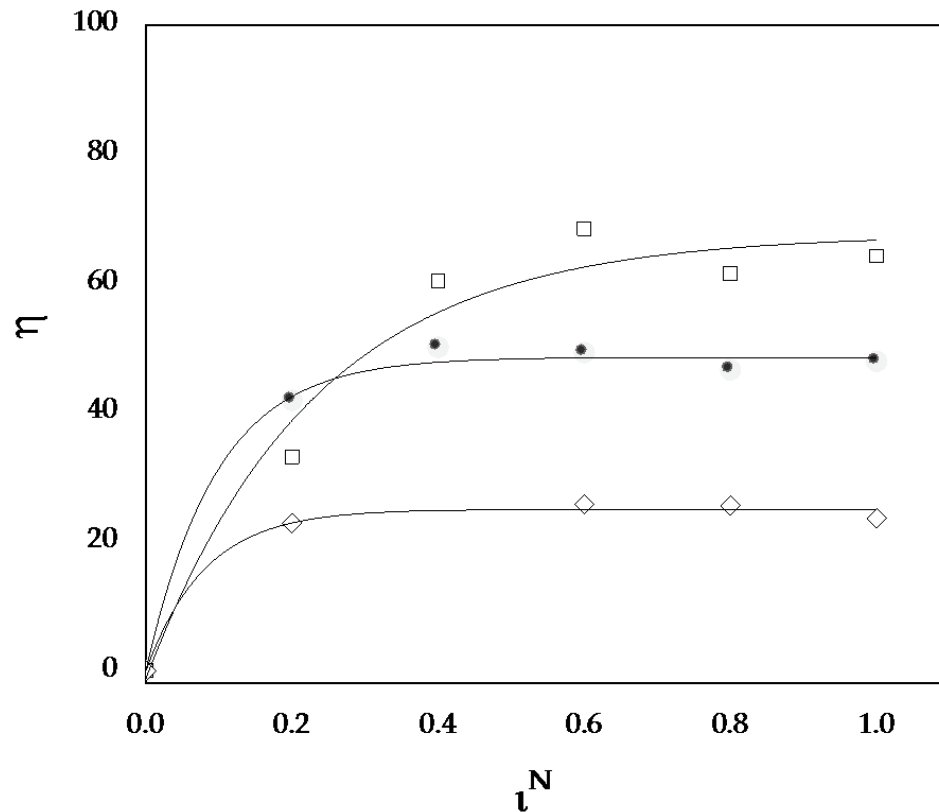


Figura 3.3.1-a η_{N_2} (□), η_{H_2} (●) y η_{CH_4} (◇) en estado estacionario contra l^N cuando $Q_{H_2} / Q_{CH_4} = 1$ con membrana LTA.

En general, el mejor rendimiento de permeación que se obtuvo fue el de N_2 , a pesar de ser una molécula cuyo diámetro cinético es 1.26 veces mayor que el de H_2 , este rendimiento se debe a que la concentración de N_2 a la entrada del sistema era el doble de la concentración de H_2 . Sin embargo, a longitudes pequeñas de membrana esto no es así, H_2 permea 10% más que N_2 cuando l^N es igual a 0.2. Un hecho interesante es el

comportamiento que mostraron H_2 y CH_4 ; su mayor cambio de permeación se obtuvo con sólo una quinta parte de la membrana, para el resto de la longitud solo cambió en un 9%. En cambio el efecto que tuvo la longitud de la membrana en la eficiencia de permeación de N_2 fue más marcado, de forma que continuó aumentando hasta $l^N = 0.6$, posterior a esa longitud la permeación se mantuvo constante.

Un modelo que describe esta relación, fue el realizado por Valdés *et al.* en 2014, que fue descrito en el estado del arte. La Figura 3.3.1-b muestra dichos perfiles de concentración en ambas regiones. De este modo, el modelo predice que la concentración aumentará de forma lineal en un 64% y exponencial en un 88%, en las regiones de la coraza y del tubo, respectivamente, cuando la longitud de la membrana es 5 veces el radio externo del tubo. Dado que el sistema experimental es el mismo que el usado aquí, la concentración de O_2 en el tubo corresponde a la concentración permeada y la de la coraza a la retenida, según el modelo la concentración retenida siempre será al menos 10% mayor que la permeada en cualquier posición de la membrana. En la misma figura se comparan estos perfiles de concentración con los perfiles obtenidos experimentalmente en este trabajo, a través de la mezcla $H_2-CH_4-N_2$, en donde H_2 , en mezcla con CH_4 , es transportado en la región de la coraza y es acarreado con N_2 en la región del tubo mediante el método de W-K. Para realizar esta comparación, tanto los datos obtenidos con el modelo matemático como los experimentales cumplen las siguientes condiciones: $Pe^C = Pe^T = 1$, $She^C = She^T = 1$ y $\mathcal{D}^T/\mathcal{D}^C = 1$ para O_2 y $0 \leq Pe_{Promedio}^C = Pe_{Promedio}^T \leq 1$, $She_{Promedio}^C = She_{Promedio}^T = 1$ y $\mathcal{D}^T/\mathcal{D}^C = 1$ para H_2 en mezcla, en cada estudio respectivo. Los perfiles obtenidos experimentalmente difieren de los del modelo en cuanto a su comportamiento y en las cantidades de concentración permeadas. Comenzando por la región del tubo, según el modelo, la concentración aumenta linealmente con la longitud

de la membrana, de forma que la concentración de O_2 se incrementa en una cantidad constante conforme se aumente la longitud de la membrana, por su parte los resultados experimentales de concentración de H_2 dicen lo contrario; la concentración no aumenta de forma constante sino que se observan dos etapas, la primera es un aumento súbito cuyos datos experimentales tienen un ajuste exponencial para una longitud normalizada de 0.4, después de esta longitud puede decirse que la cantidad permeada de H_2 es independiente de la longitud, lo que corresponde a la segunda etapa. En cuanto a la región de la coraza, ambos gases se comportan igual: el aumento de la concentración del gas con la longitud característica está descrito por un ajuste de datos lineal. Fue la cantidad retenida la que mostró mayor diferencia entre lo predicho y los resultados experimentales. Según el modelo con menos de tres quintas partes de la longitud de la membrana se retiene el total de la cantidad de O_2 introducido en la coraza, mientras que experimentalmente resultó que, aun cuando la concentración aumenta con la longitud característica, nunca se retuvo más del 20 % de la concentración total de H_2 introducido en la coraza. En 1999 Xu *et al.* desarrollaron un modelo que, a pesar de ser más sencillo que el de Valdés *et al.*, ambos son bastante similares. Este modelo, en el que predicen la permeación de O_2 en función de la longitud de la membrana, resultarían útiles para ser comparado con los resultados experimentales obtenidos aquí, puesto que en su sistema de permeación también se tienen las regiones de la coraza y el tubo, hacen permear O_2 , introduciendo aire por la coraza y He por el tubo, de no ser porque sus resultados están modelados a 850 °C. De cualquier modo, los resultados de esta simulación aún proporcionan una idea del efecto de la longitud en la permeación. Ellos obtienen que el flux permeado de O_2 disminuye cuando la longitud aumenta, pero aumenta cuando se incrementa el flujo de entrada del aire. Este comportamiento tampoco es consistente con

nuestros resultados experimentales, pero refuerza la conclusión de que la permeación de gases y la longitud de la membrana no aumentan proporcionalmente.

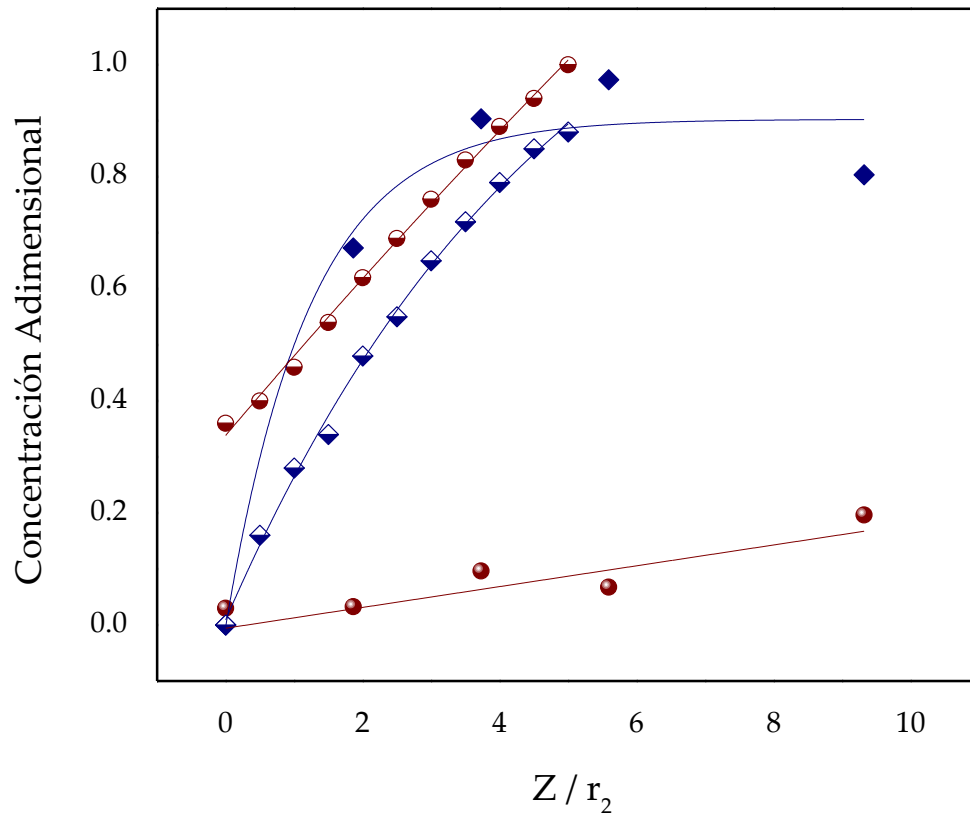


Figura 3.3.1-b Concentraciones adimensionales obtenida por Valdés *et al.* mediante SND en la región del tubo (\blacklozenge) y en la región de la coraza (\blacklozenge), y concentraciones adimensionales obtenidas experimentalmente en este trabajo en la región del tubo (\blacklozenge) y en la región de la coraza (\bullet) contra una longitud normalizada Z / r_2 con membrana LTA.

Esta diferencia entre los resultados experimentales y los modelos se atribuye a la concentración de los gases que, en condiciones de equilibrio, la diferencia de concentración es constante; la permeación de gases se incrementó hasta alcanzar un valor característico de longitud de la membrana, en este caso el valor característico obtenido experimentalmente es $l^N=0.6$ (tres quintas partes de la membrana), valor

característico con el cual se alcanzó la máxima cantidad de gas que puede ser permeado para esa concentración, por eso aumentar la longitud no hará que se aumente la permeación, a menos que se modifiquen los flujos de entrada, como se verá a en la siguiente sección.

3.3.2 Efecto de la Variación de Relación de Flujos Volumétricos en la Separación de H₂

Los resultados del estudio de permeación de la mezcla ternaria de He-O₂-N₂ (Cap. II Sec. 2.3) sirvieron para establecer el efecto que tiene la permeancia con el aumento de la relación de flujos; la permeancia aumenta variando la relación de flujos en la entrada. No sorprende, entonces, que para esta mezcla sea de nuevo, la relación de flujos, la variable que más afecta la permeación; exceptuando el caso de H₂, el cual muestra un comportamiento particular; donde su permeancia, aparentemente, no se ve afectada por esta variable. En la Figura 3.3.2-a, se exhibe cómo afecta el cambio de concentración de H₂ o CH₄ en la permeación de los tres gases.

La permeancia individual de las tres moléculas es básicamente debida a dos factores: (i) La diferencia de tamaños y (ii) La diferencia de concentraciones. La primera afirmación puede comprobarse, con base en que, en estos experimentos, la concentración de N₂ se mantuvo constante, aunque la permeancia no se mantiene de esa forma. El caso en el que N₂ obtuvo mejor eficiencia de permeación que la de H₂ fue cuando $Q_{H_2}/Q_{CH_4} = 1$, es decir H₂ y CH₄ entran con el mismo valor de flujo volumétrico, mientras que la de N₂ los duplicaba a ambos. Se obtuvo que la eficiencia de N₂ fue el doble que la de CH₄ y

solamente 0.8 veces mayor que la de H_2 , es decir que él por poseer el tamaño molecular más pequeño tiene mayor facilidad de transporte y, en general, se obtendrá mejor rendimiento, a menos que uno de los gases se encuentre en exceso, como es el caso. La segunda afirmación se comprueba con el primer caso ($Q_{H_2}/Q_{CH_4} = 0.5$) en donde H_2 es quien se encuentra en menor proporción y sin embargo es quien obtuvo mejor eficiencia de permeación, esto podría ser explicado si se considera que existe una competencia por fluir entre moléculas de mayor tamaño que H_2 , haciendo más difícil el transporte de ellas, de modo que H_2 encuentra espacios generados por las mismas moléculas por los que las otras moléculas no podrían transportarse tan fácilmente debido sus diámetros cinéticos. El mismo comportamiento se observa en el tercer caso.

Con base en los resultados expuestos se llega a la conclusión de que cuando moléculas de tamaño mayor que el de H_2 se encuentran en un rango de concentraciones similares compiten por atravesar los poros, dificultando su transporte y facilitando el de H_2 mediante los espacios generados entre las moléculas y las paredes, por esta razón este gas obtuvo mejores rendimientos. Por otro lado, cuando la magnitud de las concentraciones es proporcional al tamaño de las moléculas, se mejora el rendimiento de todas, debido a que la permeación sigue un orden, dejando pasar primero las moléculas pequeñas, luego las medianas y finalmente las grandes. Por último, es importante hacer notar que H_2 y CH_4 entraron a la coraza como mezcla y son los que mayor diferencia de permeación presentaron, con estos experimentos H_2 llegó a tener hasta un 40% más de eficiencia de permeación que CH_4 . En pocas palabras, este sistema es capaz de separar el 17 - 31% de H_2 a partir de una corriente mezcla de hidrocarburos, de la cual el 33 - 66% era H_2 , de este modo, se permeó efectivamente un 46 - 50%, haciendo uso solamente de N_2 como gas acarreador.

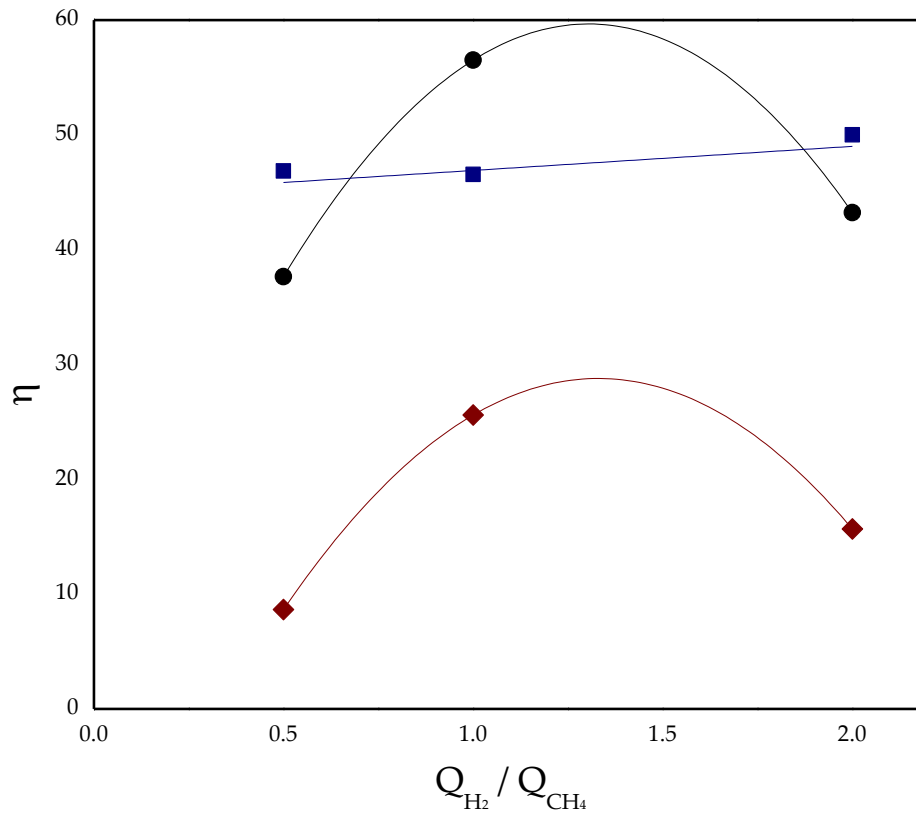


Figura 3.3.2-a η_{H_2} (■), η_{N_2} (●) y η_{CH_4} (◆) en estado estacionario contra Q_{H_2} / Q_{CH_4} cuando $l^N = 0.8$ obtenidas con membrana LTA.

Este estudio puede considerarse, hasta donde se sabe, como el primero en determinar el efecto combinado de la concentración y la longitud de la membrana en la permeación de gases. La longitud de la membrana afectó a todos los gases de la misma forma. En cuanto al efecto de la relación de flujos, el caso de H_2 es el que muestra el efecto menos marcado, mostrando un cambio prácticamente nulo con el cambio de esta variable, mientras que a N_2 y CH_4 les afecta de la siguiente forma; la eficiencia de permeación de N_2 decrece de un 60 a un 30%, en cuanto a CH_4 bajo de un 25 a un 8%. En la Figura 3.3.2-b se puede observar el comportamiento de los tres gases al combinar estas variables.

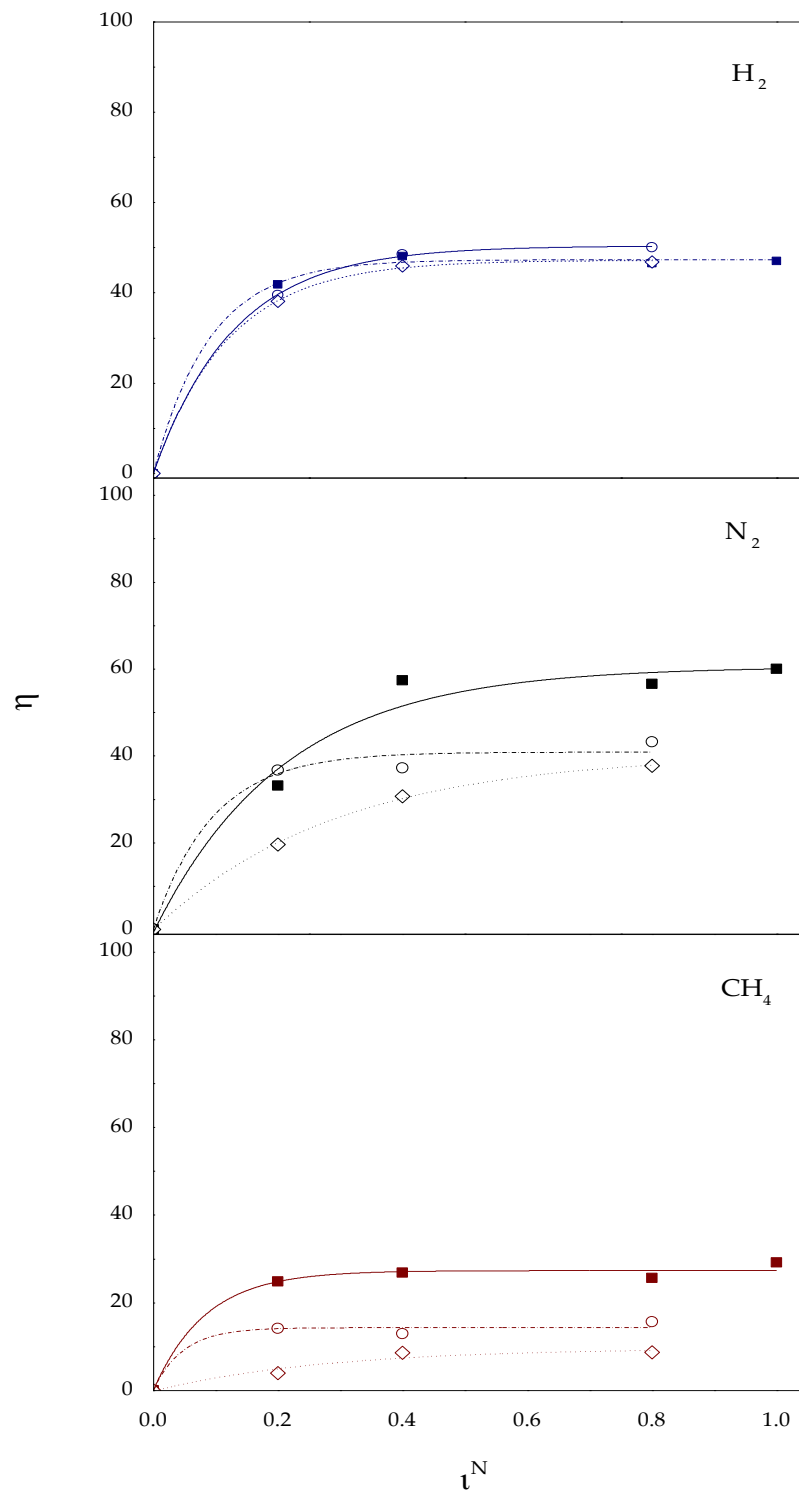


Figura 3.3.2-b Eficiencias de H_2 , N_2 , y CH_4 cuando $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=2.0$ (circulo hueco), $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=1.0$ (cuadrado relleno), $Q_{H_2}/Q_{CH_4}=0.5$ (rombo hueco) en estado estacionario contra l^N obtenidas con membrana LTA.

A altas concentraciones, el comportamiento difusional podría hacerse más complicado, por las interacciones entre las moléculas y el poro (Xiao & Wei, 1999), por lo que concentraciones altas de moléculas del tamaño similar como N_2 y CH_4 complican la transferencia de ellas en el poro, haciendo que sus eficiencias disminuyan, pero moléculas de menor tamaño, (Ej. H_2) encuentran menor dificultad de tránsito.

3.3.3 Selectividad de H_2/CH_4 e H_2/N_2

La selectividad o factor de separación es un parámetro para comparar la facilidad de separación de los gases y es función de la concentración, la presión y la temperatura, porque las permeabilidades individuales dependen de estas variables. En este trabajo se estudió la selectividad en función de la longitud normalizada de la membrana y la relación de flujos de entrada Q_{H_2}/Q_{CH_4} (Figura 3.3.3-a).

Está demostrado que el tamaño y forma del poro afecta la permeabilidad individual de los gases, un ejemplo acerca de esto es el estudio de Du *et al.* en 2011 donde analizaron la permeancia y selectividad de H_2 y N_2 en función del tamaño de poro; diseñaron mediante simulación molecular dinámica (DM) una membrana porosa de grafeno para separar H_2 de N_2 a 25 °C. En su trabajo existen dos tamaños de poro que se encuentran en un intervalo de tamaño en el que este trabajo puede ser comparado: Poro-1 = 4.135 Å y Poro-2 = 4.46 Å, y sus selectividades de H_2/N_2 son 9.0 y 2.3, respectivamente. El tamaño de poro de la LTA es de 4.2 Å, para este estudio las selectividades de H_2 respecto a N_2 y CH_4 obtenidas, no son constantes porque son función de las dos variables mencionadas, pero si se proporcionara una selectividad de H_2/N_2 global, sería

1.0, porque en general es el valor redondeado que se observa en la Figura 3.3.3-a. Si bien ésta selectividad es menor que la del modelo de Du *et al.* no es un valor muy alejado del obtenido por el modelo, ya que si se considera que el modelo es el caso ideal, que consideran mezcla binaria y que los poros son uniformes en toda la membrana. En nuestro caso, si la permeancia de N_2 fue mayor que la de H_2 , fue debido a la concentración excesiva de N_2 en el sistema, a pesar de eso, existe un caso en el que la permeancia de H_2 supera la de N_2 : cuando $l^N = 0.2$ esto ocurre porque un área de contacto menor, es una condición óptima para el transporte de las moléculas más pequeñas a través de los poros zeolíticos.

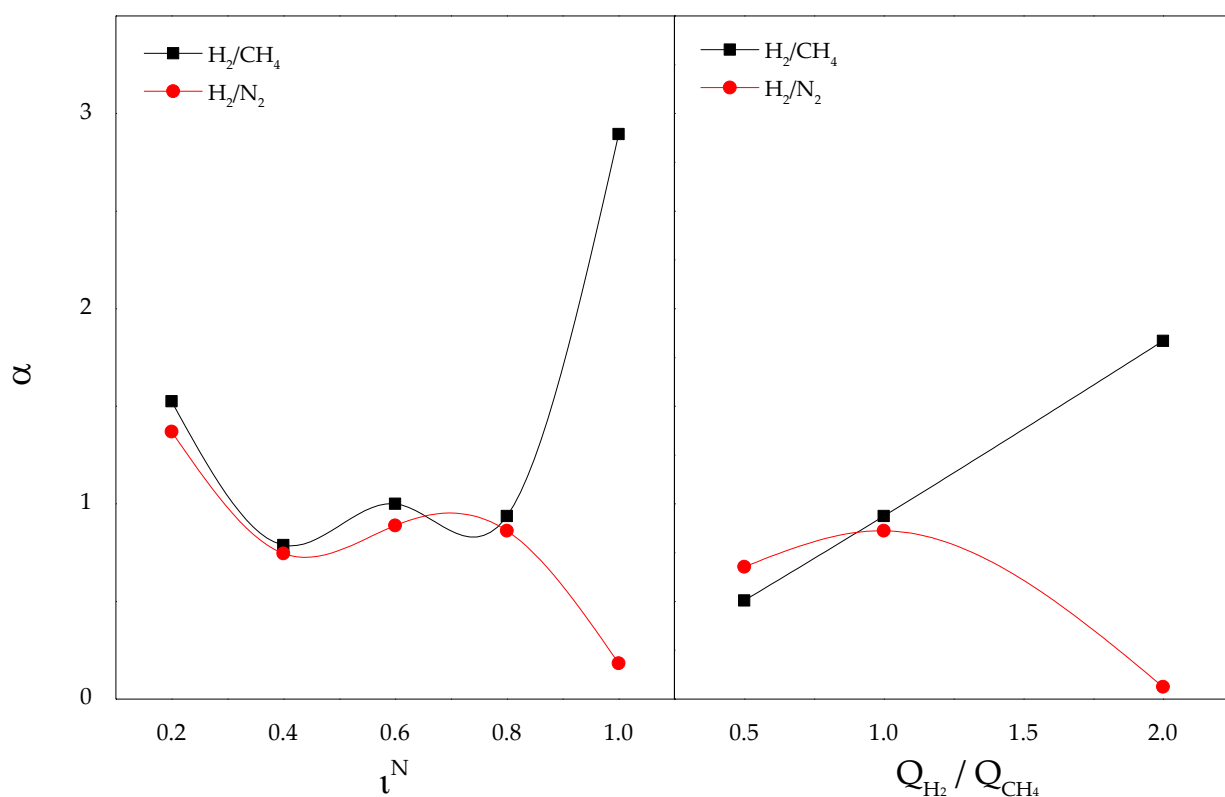


Figura 3.3.3-a Selectividades de H_2/CH_4 (■) e H_2/N_2 (●) contra l^N y Q_{H_2}/Q_{CH_4} .

Una cantidad considerable de estudios sobre permeabilidad de H_2 utilizando membranas cerámicas, han sido realizados (Adhikari & Fernando, 2006, Phair & Badwal, 2006), especialmente las sintetizadas por el método de sol-gel y CVD (deposición de vapor asistido). Entre dichos estudios se encuentran dos que reportan permeancias de H_2/N_2 relativamente altas, pero cuyas permeancias de H_2 son menores que las de este trabajo; en 1991 Kitao & Asaeda sintetizaron membranas cerámicas de SiO_2 sobre alúmina por el método de sol-gel y CVD, su $\alpha(H_2/N_2)$ es > 300 , pero su $\mathcal{P}_{H_2} = 5.4 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-2}$ a 227°C , posteriormente en 1996 Sea *et al.* elaboraron las membranas ceramicas con TEOS (tetra-ortosilicatos) sobre alúmina por CVD, su $\alpha(H_2/N_2)$ es 100-1,000, su $\mathcal{P}_{H_2} = 4 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-2}$ a 600°C . Ahora, en este trabajo $\alpha(H_2/N_2)$ es < 1 , sin embargo $\mathcal{P}_{H_2} = 40.7 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-2}$ a 25°C , esto representa permeabilidades un orden de magnitud mayor, más la ventajas de poseer un gran ahorro energético, al no necesitar calor.

En cuanto a la selectividad de H_2/CH_4 , ésta siempre es mayor que 1, lo cual es bastante favorable para fines de separar estos dos gases, sobre todo por el efecto que tiene Q_{H_2}/Q_{CH_4} sobre la selectividad, que corresponde a un aumento lineal. En 1998 Vos & Verweij sintetizaron membranas cerámicas de SiO_2 sobre alúmina por el método de sol-gel, su $\alpha(H_2/CH_4)$ es 5,000 y su $\mathcal{P}_{H_2} = 50 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-2}$ a 200°C , esta permeancia se encuentra en el mismo orden de magnitud que la nuestra, pero nuevamente, a pesar de que en este trabajo los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, se obtuvieron permeancias comparables con otros estudios. En el campo de separación de H_2 , es sabido que las membranas de Pd son más de 99% selectivas a H_2 , sin embargo en 2000 Prabhu & Oyama, reportaron haber desarrollado un nuevo tipo de membrana de sílica modificada mediante CVD a temperatura mayor que la ambiental sobre cristal

Vycor, llamada Nanosil, la cual muestra una selectividad hacia H_2 de $\sim 100\%$ sin pérdidas de permeabilidad comparado con el precursor poroso Vycor. En conclusión, existen gran variedad de membranas altamente selectivas a H_2 , que superan a esta membrana; aun así este trabajo puede ser comparado con otros muy representativos de la literatura, y su máximo crédito se debe a que representa bajos costos de producción, debido a que la síntesis no requiere materiales costosos, en comparación con otras membranas, y a que no se requiere diferencias de presión ni altas temperaturas para obtener permeancias competitivas.

Tabla 3.3.3-a Comparación de la selectividad de H_2 en distintos tipos de membrana.

Membrana	Método de síntesis	Soporte	Permeancia de H_2 ($10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Selectividad de H_2	Ref.
Cerámica	CVD (TEOS)	Alúmina	4.0 a 600 °C	$H_2/N_2=100 - 1\ 000$	63
	Sol-gel y CVD (SiO ₂)	Alúmina	5.4 a 227 °C	$H_2/N_2>300$	44
	Sol-gel (SiO ₂)	Alúmina	50 a 200 °C	$H_2/CH_4=5\ 000$	68
	CVD T superior a la ambiental	Vycor modificado (Nanosil)	1.8 a 600 °C	$H_2/CH_4=23\ 000 - 27\ 000$	58
Sílice	CVD (SiCl ₄ +H ₂ O)	Vycor poroso	5.0 a 500 °C	$H_2/N_2=500 - 1\ 000$	43
	CVD (SiH ₄ +O ₂)	Vycor poroso	3.2 a 500 °C	$H_2/N_2=2\ 000 - 3\ 000$	30
	CVD (TEOS)	Alúmina	2.2 a 500 °C	$H_2/N_2=1\ 000$	52
SiC	CVD	Alúmina	60 a 400 °C	$H_2/H_2O=5$	64
Carbono	UD (PFFA)	Acero Inoxidable	0.06 a 22 °C	$H_2/N_2=331$	65
	VDP (FA)	Alúmina/vidrio	10.6 a 150 °C	$H_2/N_2=30$	69
Zeolita	ZSM-5 síntesis in situ	Alúmina	4.4 a 190 °C	$H_2/n-C_4H_{10}=14$	24
	LTA (CAV)	Alúmina	40.7 a 25 °C	$H_2/N_2=1$	Este trabajo
	LTA (CAV)	Alúmina	40.7 a 25 °C	$H_2/CH_4=3$	Este trabajo

3.3.4 Análisis del Coeficiente de Tránsito de Masa y de los Números Péclet (Pe), Sherwood (Sh) y Reynolds (Re) para una Mezcla Ternaria H₂-CH₄-N₂

A continuación se analizará el coeficiente de transferencia de masa y los números adimensionales, definidos en la Sección 3.2.3. La Figura 3.3.4-a arroja información acerca de cómo se transfiere la masa en función del área disponible para el permeado; evidentemente la transferencia de masa no es afectada por el aumento de área. Este coeficiente representa un valor promedio de la concentración entre un punto y otro de la superficie y la linealidad que se observa en dicha figura indica que esta concentración promedio es constante en cualquier punto de la membrana, obviamente porque la concentración es relativamente constante por lo que, bajo estas condiciones, una longitud mayor no es necesaria. Por último, la transferencia de masa es cinco veces mayor en la región del tubo; que corresponde a la transferencia de N₂, que en la región de la coraza; que corresponde a la mezcla H₂-CH₄, esto es consistente con el hecho de que las permeancias de N₂ son tan altas comparados con las de H₂ y CH₄.

Se encontró que Re^T se encuentra en el intervalo de 4.2 a 5.6, mientras que Re^C prácticamente se mantiene constante (entre 2.8 y 3), ambos Re corresponde a flujo laminar. Re fue definido como $Re^R = D_h^R \rho_{mez}^R \langle v_{mez}^R \rangle / \mu_{mez}^R$, por lo que el hecho de que Re en la coraza no cambie significa que la cantidad de flux en esa dirección no es lo suficientemente grande para generar un cambio en la velocidad promedio en esa región, por lo que también se mantiene constante.

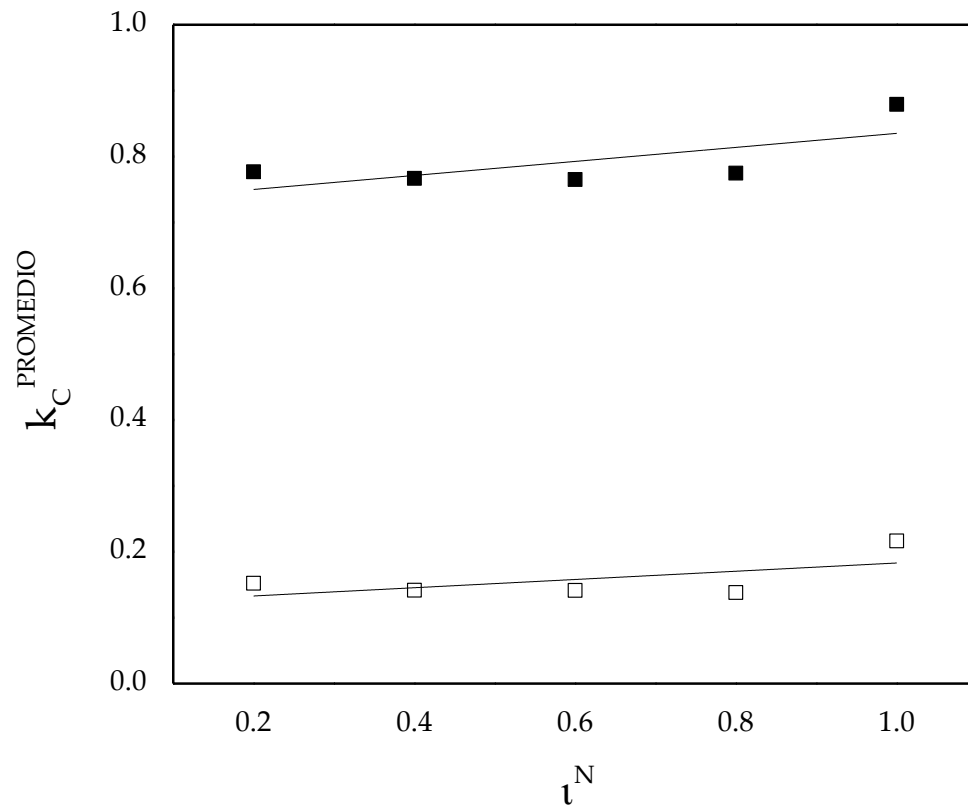


Figura 3.3.4-a Coeficientes de transferencia de masa promediados en las regiones del tubo (■) y la coraza (□) y contra la longitud normalizada.

Estos números de Re en combinación con números pequeños de Sc ($Sc < 1$), resulta en números de Sh pequeños (Figura 3.3.4-b). Este comportamiento se traduce en una transferencia en un coeficiente de transferencia de masa pequeño y una gran influencia del espesor de la capa de fluido en las superficies región/membrana (Beuscher & Gooding, 1999). Nerst (1904) describe un modelo de película para la transferencia de masa, de acuerdo a su modelo la transferencia de masa en la región es directamente proporcional al coeficiente de difusión en la región e inversamente proporcional al espesor de la capa del fluido en la interface de la membrana. La transferencia de masa (k_C^{PROMEDIO}) está correlacionado con Sh , a su vez éste se relaciona con Re , y por lo tanto

se relaciona con el flujo volumétrico; y con la longitud característica (l), en la Figura 3.3.4-b se muestra el cambio de Sh y Pe con la longitud de la membrana. Observamos que, a excepción del caso donde $l^N = 1.0$, el efecto es inexistente, lo cual es congruente con los resultados del mínimo efecto que ocasiona longitud en la transferencia de masa. Este efecto es más marcado para CH₄ que para los otros dos gases; en la región de la coraza se aumentó Sh de H₂ y N₂, mejorando el flux permeado, y a su vez, disminuyendo la transferencia de CH₄ en ambas regiones. El coeficiente de transferencia de masa está relacionado con Sh mediante la difusión molecular y la longitud característica, para una longitud fija la transferencia está en función de colisiones entre moléculas. La resistencia a la transferencia de masa es menor en el tubo que en la coraza.

Por otra parte, Pe determina la relación entre los procesos convectivo y difusivo de masa en el seno del fluido en cada región, los tres gases exhiben un Pe similar, que va de acuerdo con la definición de $Pe_i^R = R_h^R \langle v_{i,mez}^R \rangle / D_{i,mez}^R$, que no incluye la contribución de l .

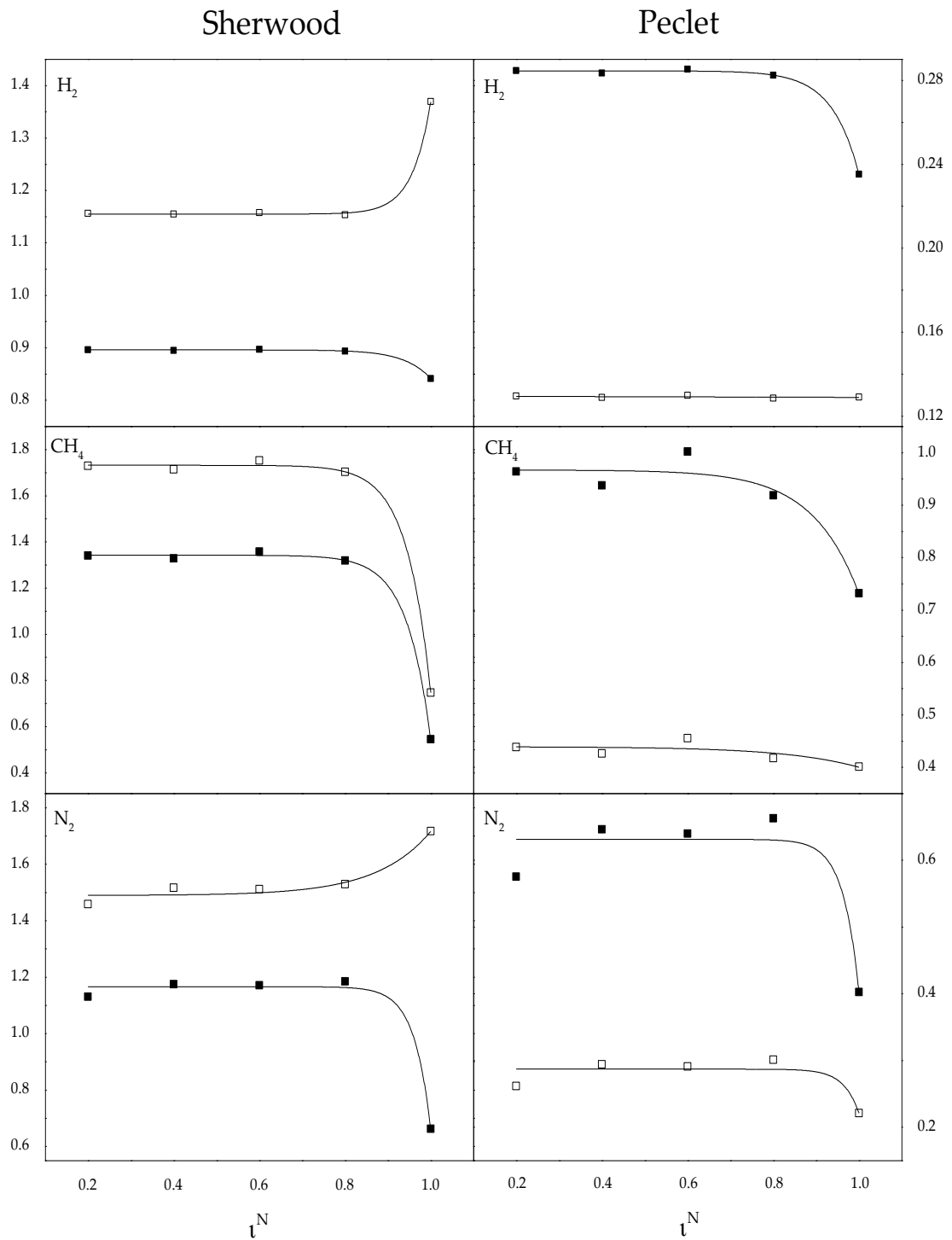


Figura 3.3.4-b Números adimensionales de Péclet y Sherwood para H₂, CH₄ y N₂ en la regiones de la coraza (□) y tubo (■) vs. la longitud normalizada de la membrana.

Conclusiones

La difusión y la permeación de gases en mezcla de este estudio estuvieron determinados por dos factores:

- i)* La relación entre el diámetro cinético de las moléculas seleccionadas y el tamaño de apertura de poro. Debido al régimen de difusión que predomina; la de tipo Knudsen, existe una completa proporcionalidad entre estos dos parámetros.
- ii)* La cantidad de gas presente en el sistema. La diferencia de concentraciones determina el grado de permeación debido a que cuando moléculas de diámetro cinético mayor que el de H_2 o He se encuentran en un intervalo de concentraciones similares compiten por atravesar los poros, haciendo más difícil su transporte y facilitando el de moléculas de diámetro cinético pequeño mediante los espacios generados entre las moléculas y las paredes, por esta razón los gases de menor tamaño obtuvieron mejores rendimientos. Un caso que no cumple la conclusión anterior es el de N_2 , cuyo diámetro cinético obviamente es mayor que el de He o H_2 , pero que es una molécula que al encontrarse dentro del campo electromagnético proveniente de la red zeolítica genera fuertes momentos cuadrupolares, estabilizando la carga eléctrica de la molécula y mitigando las débiles cohesiones entre N_2 y las moléculas de la zeolita.

La relación de flujos en la entrada y la geometría del sistema influyen en la permeancia individual de gases en mezcla de la siguiente forma:

- i)* La fracción permeada de la molécula más pequeña aumentará cuando se aumente la relación de flujos, este efecto se atribuye a que al poseer un diámetro cinético menor facilita el transporte a través de los poros zeolíticos, siempre que éste gas se encuentre en un intervalo de concentración similar o mayor al del resto de los otros componentes. Se encontró que la relación óptima para separar He de aire es $Q_{\text{He}}/Q_{\text{Aire}} < 3.0$. Y para H_2 es $Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{CH}_4}=2.0$.
- ii)* El parámetro $\tau^{\text{CORAZA}}/\tau^{\text{TUBO}}$, puede ser usado como criterio para proporcionar una permeación efectiva: si se fijan las condiciones físicas del sistema, una combinación óptima de la relación de flujos proporcionará una permeación eficiente del gas deseado, y viceversa.

La longitud de la membrana no es un factor crucial para la separación de H_2 de una mezcla ternaria, la relación de flujo sí lo es. El efecto de estas dos variables es como sigue:

- i)* No existe una relación completamente proporcional entre la permeación y el área de permeado, un aumento en el área no necesariamente significa un aumento en la permeación. Este efecto se atribuye a que la diferencia de concentración, se mantuvo constante en los experimentos. La permeación de gases se incrementa hasta que se ha alcanzado un valor característico de longitud de la membrana, en este caso el valor característico obtenido experimentalmente es $l^N=0.6$.
- ii)* La linealidad del coeficiente de transferencia de masa obtenido en función de la longitud de la membrana indica que esta transferencia promedio de masa es

igual en cualquier punto de la membrana, evidentemente porque la concentración es constante. El coeficiente de transferencia de masa y el número de Sherwood se relacionan mediante la longitud característica y la difusividad másica, y esta última relaciona las colisiones entre las moléculas que permean y las moléculas de la red zeolítica.

Referencias:

- [1.] Adhikari S., Fernando S., 2006, Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Ind. Chem. Eng.* **45**, 875-881.
- [2.] Alfaro S., Arruebo M., Coronas J., Menéndez M., Santamaría J., 2001, Preparation of MFI Type Tubular Membranes by Steam-Assisted Crystallization. *Microporous and Mesoporous Materials.* **50**, 195–200.
- [3.] Aoki K., Kusakabe K., Morooka Sh., 2000, Separation of Gases with an A-type Zeolite Membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2245-2251.
- [4.] Aoki K., Tuan V., Falconer J. L., Noble R. D., 2000, Gas Permeation Properties of Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolite Membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **39**, 485-492.
- [5.] Aris R. 1975, *The mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Impermeable Catalysts.* Oxford University Press, London.
- [6.] Australian Academy of Science, 2008, Towards Development of an Australian Scientific Roadmap for the Hydrogen Economy. Consultar: <https://www.science.org.au/supporting-science/science-sector-analysis/reports-and-publications/towards-development-australian>. (Se examinó el 24/03/2016).
- [7.] Baerlocher C., Meier W, Olson D., 2001, *Atlas of Zeolite Frameworks Type.* p. 174-175. Elsevier, London.
- [8.] Baker R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications.* Jhon Wiley & Sons, Ltd, California.
- [9.] Barrer R. M., 1938, The Sorption of Polar and Non-Polar Gases by Zeolites. *Proc. R. Soc. London, Ser A.* **167**, 392-406.
- [10.] Barrer R. M., 1966, Specificity in Physical Sorption. *J. Coll. and Int. Sci.* **21**, 415-434.
- [11.] Barrer R. M., 1978 *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.* Academic Press, Nueva York.
- [12.] Bennaceur K., Clark B., Orr F. M. Jr., Ramakrishnan T.S., Roulet C., Stout E., 2005, El hidrógeno ¿Un futuro portador energético? *Oilfield review.* 1-47.
- [13.] Beuscher U., Gooding C. H., 1999, The Influence of the Porous Support Layer of Composite Membranes on the Separation of Binary Gas Mixtures. *J. Mem. Sci.* **15**, 99-116.
- [14.] Bhide B. O. and Stern S.A., 1991, A New Evaluation of Membrane Processes for the Oxygen-Enrichment of Air. I. Identification of Optimum Operating Condition and Process Configuration. *J. Membr. Sci.* **62**, 13-35.
- [15.] Bhide B.O., Stern S.A., 1991, A New Evaluation of Membrane Processes for the Oxygen-Enrichment of Air. II. Effects of Economic Parameters and Membrane Properties. *J. Membr. Sci.* **62**, 37-58.

- [16.] Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., 2001, Transport phenomena. Wiley, New York.
- [17.] Bosch P., Schiffer I., 1988, La Zeolita, una Piedra que Hierve. Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V., México.
- [18.] Bollinger W. A., MacLean D. L., Narayan R. S., 1982, Separation Systems for Oil Refining and Production. Chem. Eng. Prog. **78**, 27-32.
- [19.] Breck D. W., 1974, Zeolite Molecular Sieves. Wiley. New York.
- [20.] Burmaster B. M., Carter D. C., 1983, Increased Methanol Production Using Membrane Separators. Paper presented at the AIChE National Meeting, Houston, TX, March, 27-31.
- [21.] Cacho-Bailo F., Seoane B., Téllez C., Coronas J., 2014, ZIF-8 Continuous Membrane Porous Polysulfone for Hydrogen Separation. J. of Mem. Science. **464**, 110-126.
- [22.] Cava S., Tebcherani S. M., Souza I. A., Pianaro S. A., Paskocimas C. A., Longo E., Varela J. A., 2007, Structural Characterization of Phase Transition of Al₂O₃ Nanopowders Obtained by Polymeric Precursor Method. Mat. Chem. Phys. **103**, 394-399.
- [23.] Choe J. S., Agrawal R., Auvil S. R., White T. R., 1988, Membrane/Cryogenic Hybrid System for Helium Purification. Proceedings of the sixty-seventh gas processors association annual convention. 251-255.
- [24.] Coronas J., Falconer J. L., Noble R. D., 1997, Characterization and Permeation Properties of ZSM-5 Tubular Membranes. A.I.Ch.E.J. **43**, 797-1812.
- [25.] Cussler E. L., 2007, Diffusion Mass Transfer in Fluids System. Cambridge University Press, Cambridge, M. A.
- [26.] Du H., Li J., Zhang J., Su G., Li X., Zhao Y., 2011, Separation of Hydrogen and Nitrogen gases with Porous Graphene Membrane. J. Phy. Chem. C. **115**, 23261-23266.
- [27.] Dresselhaus M., Crabtree G., Buchanan M., Chen G., Grigoropoulos C., Mao S., Pan H., Dong-Xiang X., Xue Q., Zeng T., Berube V., Radtke G. 2006, Basic Research Needs for the Hydrogen Economy,. Consultar: <http://www.icmr.ucsb.edu/programs/archive/documents/Dresselhaus.pdf> (se examinó el 17/11/2015).
- [28.] García- Abuín A., Gómez-Díaz D., López A. B., Navaza J. M., 2013, Permeabilidad de Gases en Membranas de Zeolita ZSM-5. AFINIDAD LXX. **561**, 43-47.
- [29.] Gascon J., Kapteijn F., Zornoza B., Sebastián V., Casado C., Coronas J., 2012, Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers, and Future Perspectives. Chem. Mater. **24**, 2829-2844.
- [30.] Gavalas G. R., Megiris C. E., Na S. W., 1989, Deposition of H₂-Permeable SiO₂ Films. Chem. Eng. Sci. **44**, 1829-1835.
- [31.] Gilron J., Soffer A., 2002, Knudsen Diffusion in Microporous Carbon Membranes with Molecular Sieving Character. J. Mem. Sci. **209**, 339-352.

- [32.] Guan G., Kusakabe K., Morooka Sh., 2001, Gas Permeation Properties of Ion-Exchanged LTA-type Zeolite Membranes. *Sep. Sci. Technol.* **36**, 2233-2245.
- [33.] van de Graaf J. M., Kapteijn F., Moulijn J. A., 1998, Methodological and Operational Aspects of Permeation Measurement on Silicalite-1 Membranes. *J. Mem. Sci.* **144**, 87-104.
- [34.] van de Graaf J. M., Kapteijn F., Moulijn J. A., 1999, Permeation of Weakly Adsorbing Component Through a Silicalite-1 Membrane. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1081-1092.
- [35.] Greenhow C., Smith W., 1951, Molecular Quadrupole Moments of N₂ and O₂. *J. Chem. Phys.* **19**, 1298-1300.
- [36.] Hernández M. G., Salinas-Rodríguez E, Gómez S., Roa-Neri J. A. E., Rodríguez R. F., 2012, Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente. *Adv. Mat.* **18**, 9-17.
- [37.] Hernández M.G., Salinas-Rodríguez E., Gómez S.A., Roa-Neri J. A. E., Alfaro S., Valdés-Parada F. J. 2015, Helium Permeation Through a Silicalite-1 Tubular Membrane. *Heat. Mass Trans.* **18**, 9-17.
- [38.] <http://www.esi2.us.es/DFA/CEMI/Teoria/Tema7.pdf> Se examinó 05/20/2016.
- [39.] Tutorial "Zwischenmolekulare Wechselwirkungen" <http://www.chemie.unibas.ch/~huber/ZwiMol-WW/index.html> Se examinó 05/20/2016.
- [40.] Hussain A., Seidel-Morgenstern A., Tsotsas E., 2006, Heat and Mass Transfer in Tubular Ceramic Membranes for Membrane Reactors. *J. Heat Mass Transfer.* **49**, 2239-2253.
- [41.] Kärger J., Rhutven D. M., 1992, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids.* John Wiley & Sons Inc., New York.
- [42.] Kikoin A. K., Kikoin I. K., 1979, *Molecular Physic.* Mir, Moscow.
- [43.] Kim S., Gavalas G. R., 1995, Preparation of H₂ Permselective Silica Membranes by Alternating Reactant Vapor Deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 168-176.
- [44.] Kitao S., Asaeda M., 1991, Gas separation Performance of thin Porous Silica Membrane Prepared by sol-gel and CVD Methods. *Key Eng. Mater.* **61**, 267-272.
- [45.] Kong J., and Li K., 2001, An Improved Gas Permeation Method for Characterizing and Predicting the Performance of Microporous Asymmetric Hollow Fiber Membranes Used in Gas Absorption. *J. Memb. Sci.* **182**, 271-281.
- [46.] Kohl A., Nielsen R., 1997, *Gas purification.* Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- [47.] Koros W. J., Ma Y. H., Shimidzu T, 1996, Terminology for Membranes and Membrane Processes. *Pure Appl. Chem.* **68**, 1479-1489.
- [48.] Kumakiri, Yamaguchi T., Nakao S., 1999, Preparation of Zeolite A and Faujasite Membranes from a Clear Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4682-4688.

- [49.] Li K., 2007 Ceramic Membranes for Separation and Reaction. John Wiley & Sons, Ltd, England.
- [50.] Liepmann H. W., 1961, Gas Kinetics and Gas Dynamics of Orifice Flow. *J. Fluid Mech.* **10**, 65–79.
- [51.] Lu G. Q., Diniz da Costa J. C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R. H., Kreutz T., 2007, Inorganic Membranes for Hydrogen Production and Purification: A critical Review and Perspective. *J. of Coll. and Int. Science.* **314**, 589-603.
- [52.] Morooka S., Kim S. S., Yan S., Kusakabe K., Watanabe M., 1996, Separation of Hydrogen from an H₂-H₂O-HBr System with an SiO₂ Membrane Formed in Macroporos of an α -alúmina Support Tube. *Int. J. Hydrogen Energy.* **21**, 183-188.
- [53.] Nagy B., Bodart P., Hannus I., Kiricsi I., 1998, Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials. Z. Konya, V. Tubak, DecaGen, Szeged-Szoreg, Hungary.
- [54.] Nernst W., 1904, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in Heterogenen System *Z. Phys. Chem.* **47**, 52-55.
- [55.] Ockwing N. W., Nenoff T. N. 2007, Membranes for Hydrogen Separation. *Chem. Rev.* **107**, 4078-4110.
- [56.] Okamoto K., Kita H., Horii K., Tanaka K., 2001, Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single Gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 163-175.
- [57.] Phair J., Badwal S., 2006, Materials for Separation Membranes in Hydrogen and Oxygen Production and Future Power Generation. *Sci. Tech. Adv. Mat.* **7**, 792-805.
- [58.] Prabhu A. K., Oyama S. T., 2000, Highly Hydrogen Selective Ceramic Membranes: Application to the Transformation of Greenhouse Gases. *J. Membr. Sci.* **176**, 233-248.
- [59.] Prasad R., Notaro F., Thompson D. R., 1994, Evolution of Membranes in Commercial Air Separation. *J. Memb. Sci.* **94**, 225-248.
- [60.] Reed T. B., Breck D. W., 1956, Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5972-5977.
- [61.] Reid R. C., Prausnitz J. M., Powling B. E., 1987, The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, New York.
- [62.] Ruthven D. M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York.
- [63.] Sea B. K., Watanabe M., Kusakabe K., Morooka S., Kim S. S., 1996, Formation of Hydrogen Permselective Silica Membrane for Elevated Temperature Hydrogen Recovery from Mixture Containing Steam. *Gas Sep. Purif.* **10**, 187-195.
- [64.] Sea B.K., Ando K., Kusakabe K., Morooka S., 1998, Separation of Hydrogen from Steam using a SiC-Based Membrane formed by Chemical Vapor Deposition of Triisopropylsilane. *J. Membr. Sci.* **146**, 73-82.

-
- [65.] Shiflett M., Foley H., 1999, Ultrasonic Deposition of High-Selectivity Nanoporous Carbon Membranes. *Science*. **285**, 1902-1905.
- [66.] Tavolaro A., Drioli E., 1999, Zeolite Membranes. *Adv. Mater.* **11**, 975-996.
- [67.] Valdés-Parada F. J., Ochoa-Tapia J. A., Salinas-Rodríguez E., Gómez-Torres S., Hernández M. G. 2014, Upscaled Model for Dispersive Mass Transfer in a Tubular Porous Media Membrane Separator. *RMIQ*. **13**, 237-257.
- [68.] de Vos R. M., Verweij H., 1998, High-Selectivity, High-Flux Silica Membrane for Gas Separation. *Science*. **279**, 1710-1711.
- [69.] Wang H., Zhang L., Gavalas G., 2000, Preparation of Supported Carbon Membranes from Furfuryl Alcohol by Vapor Deposition Polymerization. *J. Mem. Sci.* **177**, 25-31.
- [70.] Wang R., Zhang N., Liu X., Wuy, Yan J., 2013, Characterization of Gas Flow Ability and Contribution of Diffusion to Total Mass Flux in the Shale. *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.* **6**, 1663-1668.
- [71.] Wankat P. C., 2008, Separation process engineering. Pearson, Mexico.
- [72.] Xiao J., Wei J., 1992, Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolite-I. Theory. *Chem. Eng. Sci.* **47**, 1123-1141.
- [73.] Xiao J., Wei J., 1992, Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolite-II. Analysis of Experimental Observations. *Chem. Eng. Sci.* **47**, 1143-1159.
- [74.] Xu N., Li S., Jin W., Shi J., 1999, Experimental and Modeling Study on Tubular Dense Membranes for Oxygen Permeation. *A.I.Ch.E.J.* **45**, 2519-2526.
- [75.] Xu X., Bao Y., Song Ch., Yang W., Liu J., Lin L., 2005, Synthesis, Characterization and Single Gas Permeation Properties of NaA Zeolite Membrane. *J. Mem. Sci.* **249**, 51-64.
- [76.] Xu X., Yang W., Liu J., Lin L., Stroh N., Brunner H., 2004, Synthesis of NaA Zeolite Membrane on a ceramic Hollow Fiber. *J. Mem. Sci.* **229**, 81-85.
- [77.] Zah J., Krieg H. M., Breytenbach J. C., 2007, Single Gas Permeation through Compositionally Different Zeolite NaA Membranes: Observations on the Intercrystalline Porosity in an Unconventional, Semicrystalline Layer. *J. Mem. Sci.* **287**, 300-310.

Apéndice A. Cálculo de los Coeficientes de Transporte

El primer coeficiente de transporte calculado fue la difusión de los gases a través de los poros. Para el cálculo de la difusividad viscosa global puede utilizarse la ecuación de Chapman-Enskog, que parte de la teoría cinética de los gases.

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} [=] \frac{cm^2}{s} \quad A-1$$

donde

M_A = Peso molecular del componente A

M_B = Peso molecular del componente B

T [=] K

P_T [=] atm

Ω_{AB} = Factor de colisión entre los componentes A y B

La trayectoria libre media (λ) es la distancia que recorre una molécula entre dos colisiones consecutivas y puede ser estimada a partir de la teoría cinética de los gases, se obtiene dividiendo la longitud de la trayectoria entre el número de colisiones (Ec. A-2).

$$\lambda = \frac{K_b T}{\sqrt{2} \sigma p} = \frac{RT}{\pi \sqrt{2} d_p^2 N_A P} [=] m \quad A-2$$

donde:

$$R = 0.0820562 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$$

$$T [=] \text{ K}$$

$$P [=] \text{ atm}$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

La difusividad de Knudsen relaciona la difusión de gases con la trayectoria libre media y colisión entre moléculas y paredes del poro (Ec. A-3).

$$(D_k)_A = 9.70 \times 10^3 \alpha \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} [=] \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad \text{A-3}$$

donde α representa el radio del poro, en este caso $\alpha = 2.1 \times 10^{-10} \text{ m}$

El número de Knudsen se obtiene de la división de la trayectoria libre media entre el diámetro de partícula (Ec. A-4).

$$k_N = \frac{\lambda}{d_p} \quad \text{A-4}$$

Donde d_p es el diámetro de poro, en este caso $d_p = 4.2 \times 10^{-10} \text{ m}$

Para obtener los coeficientes de permeación se realizó un balance de materia en el sistema, los flujos volumétricos a la entrada de la coraza y del tubo son constantes y conocidos, mientras que el flujo volumétrico a la salida del tubo fue medido con burbujómetro; el flujo volumétrico a la salida de la coraza se obtuvo mediante el siguiente balance de materia.

$$F_V^{SC} = F_V^{ET} + F_V^{EC} + F_V^{ST} \quad \text{A-5}$$

Las fracciones molares permeadas en cada región, fueron definidas de la siguiente forma: la fracción molar de He en la coraza corresponde a la fracción permeada de He (Ec. A-6) y la de O₂ y N₂ a la fracción retenida (Ec. A-7 y A-7, respectivamente).

$$\chi_{He}^{SC} = \frac{F_M^{ET} - F_M^{ST} \chi_{He}^{ST}}{F_M^{SC}} \quad \text{A-6}$$

$$\chi_{N_2}^{SC} = \frac{F_M^{EC} \chi_{N_2}^{EC} - F_M^{ST} \chi_{N_2}^{ST}}{F_M^{SC}} \quad \text{A-7}$$

$$\chi_{O_2}^{SC} = 1 - \chi_{He}^{SC} - \chi_{N_2}^{SC} \quad \text{A-8}$$

En los experimentos donde se utiliza la mezcla H₂-CH₄-N₂ las fracciones molares a la salida de la coraza de H₂ y CH₄ corresponden a sus respectivas fracciones retenidas (Ec. A-9 y A-10, respectivamente) y la de N₂ a la permeada (Ec. A-11).

$$\chi_{CH_4}^{SC} = \frac{F_M^{EC} \chi_{CH_4}^{EC} - F_M^{ST} \chi_{CH_4}^{ST}}{F_M^{SC}} \quad \text{A-9}$$

$$\chi_{H_2}^{SC} = 1 - \chi_{CH_4}^{SC} - \chi_{N_2}^{SC} \quad \text{A-10}$$

$$\chi_{N_2}^{SC} = \frac{F_M^{ET} - F_M^{ST} \chi_{N_2}^{ST}}{F_M^{SC}} \quad \text{A-11}$$

Con estas fracciones molares se calculó el flux molar permeado de cada componente en la membrana, se usó la Ec. A-12 para el flux del componente que se encuentre del lado

del tubo y la Ec. A-13 para el flux del componente que se encuentre del lado de la coraza.

$$\hat{J}_{i,LT} = \frac{F_M^{ST} \chi_i^{SC}}{A^{Mem}} [=] \frac{mol}{s \cdot cm^2} \quad A-12$$

$$\hat{J}_{i,LC} = \frac{F_M^{SC} \chi_i^{ST}}{A^{Mem}} [=] \frac{mol}{s \cdot cm^2} \quad A-13$$

donde:

$$A^{Mem} = \pi \cdot L^{Mem} \cdot D_{I.T.} = 9.95 \text{ cm}$$

Para obtener la permeancia se hizo la suposición de que se desprecia el cambio de presión entre ambos lados de la membrana ($\Delta P=0$), entonces la presión total del sistema es $P_T \sim 0.76 \text{ atm}$, la temperatura se mantuvo a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$). La permeancia de He, N_2 y O_2 se obtuvo con las ecuaciones (Ec. A-14 y A-15).

$$P_{He} = \frac{\hat{J}_{He}}{P_T (\chi_{He}^{ST} - \chi_{He}^{SC})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad A-14$$

$$P_{O_2, N_2} = \frac{\hat{J}_{O_2, N_2}}{P_T (\chi_{O_2, N_2}^{SC} - \chi_{O_2, N_2}^{ST})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad A-15$$

Los valores de permeancia para H_2 , N_2 y CH_4 fueron calculadas con las ecuaciones A-16 y A-17.

$$P_{N_2} = \frac{\hat{J}_{N_2}}{P_T (\chi_{N_2}^{ST} - \chi_{N_2}^{SC})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad A-16$$

$$P_{H_2, CH_4} = \frac{\hat{J}_{H_2, CH_4}}{P_T (\chi_{H_2, CH_4}^{SC} - \chi_{H_2, CH_4}^{ST})} [=] \frac{mol}{s \cdot m^2 \cdot Pa} \quad A-17$$

Se realizó un cálculo para determinar qué modo de operación es el más eficiente, con flujo a contracorriente (CC) o en paralelo (P), este cálculo es el porcentaje de permeación de un gas en específico (por ejemplo, He en las siguientes ecuaciones) a CC o en P (Ec. A-18 y A-19, respectivamente).

$$\% P_{He}^{CC} = \frac{P_{He}^{CC}}{P_{He}^{CC} + P_{He}^P} \times 100 \quad A-18$$

$$\% P_{He}^P = \frac{P_{He}^P}{P_{He}^P + P_{He}^{CC}} \times 100 \quad A-19$$

Apéndice B. Cálculo de la Geometría de la Membrana

La IZA definió la celda unitaria de LTA como un cubo con $a = b = c = 11.919 \text{ \AA}$ y volumen

$$V_{\text{CU}} = a^3 = 1693.2 \text{ \AA}^3 \quad \text{B-1}$$

El volumen de la zeolita en la membrana calculado a partir de la Tabla 2.2-a es

$$V^Z = \pi l \left((r_i^T + \delta^Z)^2 - (r_i^T)^2 \right) = \pi (4.66 \text{ cm}) \left((0.33375 \text{ cm})^2 - (0.33 \text{ cm})^2 \right) = 0.0365 \text{ cm}^3 \quad \text{B-2}$$

Dado que existe un poro por celda unitaria, el número de celdas unitarias y el número poros son iguales, resultando que

$$\frac{V^Z}{V^{\text{CU}}} = \frac{0.0365 \text{ cm}^3}{1.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = 2.14 \times 10^{19} \text{ poros en la membrana de zeolita} \quad \text{B-3}$$

El porcentaje másico de LTA es

$$m^{\text{Zeolita}} = V^Z \rho^Z = (0.0365 \text{ cm}^3)(1.99 \text{ g/cm}^3) = 0.0725 \text{ g} \quad \text{B-4}$$

$$m^{\text{Soporte}} = V^S \rho^S = (0.374 \text{ cm}^3)(3.95 \text{ g/cm}^3) = 1.477 \text{ g} \quad \text{B-5}$$

$$\% \text{ másico}^Z = \frac{m^{\text{Zeolita}}}{m^{\text{Zeolita}} + m^{\text{Soporte}}} \times 100 = \frac{0.0725}{0.0725 + 1.477} \times 100 = 4.7 \quad \text{B-6}$$

Apéndice C. Números Adimensionales

Hay dos regiones del sistema en donde se analizaron las permeancias, la difusión y los números adimensionales; la región de la coraza denominada C y la región del tubo denominada T. Se estudiaron cuatro importantes números adimensionales: Re (Re), Péclét (Pe), Schmidt (Sc) y Sherwood (Sh); los primeros tres fueron calculados con las ecuaciones C-1, C-2 y C-3, respectivamente (Bird *et al.*, 2002).

$$Re^R = \frac{D_h^R \rho_{mez}^R \langle v_{mez}^R \rangle}{\mu_{mez}^R} \quad C-1$$

$$Pe_i^R = \frac{R_h^R \langle v_{mez}^R \rangle}{D_{i,mez}^R} \quad C-2$$

y

$$Sc^R = \frac{\mu_{mez}^R}{\rho_{mez}^R D_{i,mez}^R} \quad C-3$$

donde: $\langle v_{mez}^R \rangle = Q_{mez}^R / A^R$ define la velocidad promedio de la mezcla a la salida de cada región y:

ρ_{mez}^R = Densidad promedio de la mezcla ternaria en cada región

μ_{mez}^R = Viscosidad promedio de la mezcla ternaria en cada región

$D_{i,mez}^R$ = Difusividad del componente i en la mezcla en cada región

Q_{mez}^R = Flujo volumétrico de la mezcla ternaria en cada región

A^R = Área de la región

Las denominaciones R_h y D_h se refieren al radio y diámetro hidráulico, respectivamente. El primero está definido como:

$$R_h = \frac{\text{sección transversal disponible para el flujo}}{\text{perímetro mojado}} \quad \text{C-4}$$

La sección transversal disponible para el flujo (S) se refiere al área transversal de la región en cuestión:

$$S = \pi (r_I^{R^2} - r_E^{R^2}) \quad \text{C-5}$$

El perímetro mojado (P_{moj}) se refiere al perímetro que el gas toca, ya sea en la región de la coraza o del tubo.

$$P_{\text{moj}} = 2\pi (r_I^R - r_E^R) \quad \text{C-6}$$

Para el caso de un tubo circular el radio hidráulico se relaciona con el diámetro de la región de la siguiente forma

$$R_h = \frac{D}{4} = \frac{\pi R^2}{2\pi R} = \frac{D}{4} \quad \text{C-7}$$

De donde se obtiene la siguiente relación

$$2 R_h = \frac{D}{2} \quad \text{C-8}$$

Entonces para una sección anular circular se tiene que

$$R_h = \frac{\pi R_{\text{Ext}}^2 - \pi R_{\text{Int}}^2}{2\pi R_{\text{Ext}} - 2\pi R_{\text{Int}}} = \frac{(R_{\text{Ext}} + R_{\text{Int}})(R_{\text{Ext}} - R_{\text{Int}})}{2(R_{\text{Ext}} + R_{\text{Int}})} \quad \text{C-9}$$

$$R_h = \frac{R_{Ext} - R_{Int}}{2} = 2R_h = R_{Ext} - R_{Int} \quad C-10$$

$$R_h = \frac{D_{Ext} - D_{Int}}{2} \quad C-11$$

Entonces el diámetro de la región anular fue definido como

$$D = D_{Ext} - D_{Int} \quad C-12$$

Las propiedades ρ_{mez}^R , está definida en la ecuación C-13. C-14 y C-15,

$$\rho_{mez}^R = \sum \rho_i^R \chi_i^R \quad C-13$$

μ_{mez}^R es la viscosidad de la mezcla y fue definida con la ecuación de Wilke (Reid et al., 1987)(Ec. C-13)

$$\mu_{mez}^R = \sum_{i=1}^n \frac{\chi_i \mu_i}{\left(\sum_{j=1}^n \chi_j \Phi_{ij} \right)} \quad C-14$$

donde

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2} \right]$$

La $D_{i,mez}^R$ es para una mezcla de tres componentes (i, j, k) en la región y se define de la siguiente forma (Bird *et al.*, 2002)

$$D_{i,mez}^R = \frac{C_i [C_i \chi_i^T + C_j \chi_j^T + C_k \chi_k^T]}{\chi_i^T \frac{C_i - C_j}{D_{i-j}} + \chi_i^T \frac{C_i - C_k}{D_{i-k}}} \quad \text{C-15}$$

donde

$$C_{i,j,k}^R = \frac{F_{Mol}^R * \chi_{i,j,k}^R}{F_{Vol}^R}$$

El número de Sherwood proporciona el gradiente de concentración adimensional en la superficie, al relacionar la difusividad másica entre la molecular. Land proporcionan la siguiente definición:

$$Sh^R = \frac{k_c D_h^R}{D^R} \quad \text{C-16}$$

Este número en su respectiva región fueron calculados con las correlaciones dadas mediante las ecuaciones C-17 (coraza) y C-18 (tubo) (Cussler, 2007).

$$Sh^C = 1.25 \left(\frac{D_h^C Re^C}{l} \right)^{0.93} (Sc^C)^{0.33} \quad \text{C-17}$$

$$Sh^T = 1.62 \left(\frac{D_h^T Re^T Sc^T}{l} \right)^{0.33} \quad \text{C-18}$$

En cada región se calculó un coeficiente de transferencia de masa promediado para la mezcla ternaria, que considera el efecto de la transferencia de los tres gases (Ec. C-18).

$$K_{c \text{ Prom}}^R = \frac{\hat{Sh}^R_{\text{Prom}} \hat{D}^R_{i-mez\text{Prom}}}{D_h^R} [=] \frac{cm}{s} \quad \text{C-19}$$

D_{i-meZ} de cada gas en su respectiva región, se promedió como se muestra en la ecuación C-20. Para obtener Sh promediado se utilizaron las mismas correlaciones de Sh para cada región mencionadas anteriormente, solamente se promedió Sc como se muestra en la Ec. C-21.

$$\hat{D}_{i-meZProm}^R = \sum_{i=1}^n D_{i-meZ} \chi_i^R [=] \frac{cm^2}{s} \quad C-20$$

$$\hat{Sc}_{Prom}^R = \frac{\mu_{MeZ}^R}{\rho_{MeZ}^R \hat{D}_{i-meZProm}^R} \quad C-21$$

Leer el artículo de Bai et al para sacar diferencias entre permeación con alúmina y silicalita. Está comprobado que la velocidad de permeación a través de la membrana es proporcional a una fuerza impulsora, en este caso al gradiente de concentración.

Notas:

