

2

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



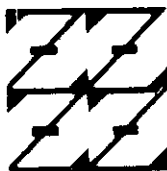
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

ESTUDIO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACION  
DE GASES Y SU APLICACION EN EL CONTROL DE  
EMISIONES INDUSTRIALES.

292389

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
LETICIA ARAUJO FLORES

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO HUMANO ES JE  
DE NUESTRA REFLEXION

ASESOR: M. en C. MENDOZA SERNA ROBERTO

25 DE MAYO 2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/0014/99**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNA: ARAUJO FLORES LETICIA  
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>M. en C. Roberto Mendoza Serna</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Fis. Carlos Javier Martínez Gómez</b>
<b>Secretario:</b>	<b>M. en I. Néstor Noé López Castillo</b>
<b>Suplente:</b>	<b>Biol. Ana Laura Maldonado Tena</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Ma. del Rocío Luja Hernández</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**

**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

México, D. F., 19 de Abril de 1999.

**EL JEFE DE LA CARRERA**



**I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ**

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis agradecimientos por el apoyo incondicional a las siguientes personas e instituciones:

A los Profesores de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Quienes con su labor y conocimientos transmitidos me impulsaron a terminar mi carrera.

**Al Instituto de Investigaciones en Materiales.**

Por abrirme sus puertas para la investigación y desarrollo de este trabajo.

Agradezco a los integrantes del jurado su colaboración y los comentarios constructivos externados, respecto al trabajo, con la finalidad del mejoramiento del mismo.

Externo mi sincero agradecimiento al **M. en C. Roberto Mendoza Serna.**

Que es un amigo, profesor y director de tesis por su invaluable asistencia y apoyo a lo largo del proyecto.

**Al Ing. Andrés Aquino Canchola y Ing. Martha Flores Becerril**

Quienes son como de mi familia y amigos; les doy las gracias por estar siempre a mi lado apoyándome para alcanzar esta meta.

## *DEDICATORIAS*

*Dedico este trabajo a las personas que de alguna manera, voluntaria o involuntariamente, colaboraron en mi formación universitaria.*

### *A DIOS*

*Gracias, por permitirme vivir pero lo mejor es haber crecido a lado de una familia maravillosa, que siempre me dan su amor y su vida, para alcanzar una de mis metas.*

### *A MIS PADRES*

*Prudencia Flores Morales.*

*Quien con su amor, dedicación y enseñanza forjó lo que hasta ahora soy, porque su vida siempre la ha entregado a mí, con el empuje y la confianza en quien soy una de las mejores para ella, pero sobretodo por su deseo de querer siempre darnos lo mejor. ¡Mil Gracias! mamá.*

*Artemio Araujo Ortiz.*

*Gracias papá, por enseñarme a luchar honestamente por lo que uno quiere, además de apoyarme moral y económicamente para alcanzar esta meta que es mi superación profesional y que es el tesoro más valioso que me has dado.*

### *A MIS HERMANOS*

*Mónica y Víctor Manuel.*

*Gracias, por estar siempre a mi lado en todo momento brindándome su comprensión, cariño y amor; además de ser un ejemplo a seguir para lograr esta meta.*

### *A MIS SOBRINOS*

*Aldo Manuel, Armando y Frida.*

*Para ustedes que iluminan mi vida con sus sonrisas y con sus ocurrencias. Gracias por existir pequeños.*

### *A MIS TIOS*

*Por su apoyo moral al enriquecimiento y motivación a mi formación profesional.*

### *A MIS ABUELOS*

Carmen(†), Procoro y Graciela.

Gracias, por sus consejos y enseñanza que da la experiencia.

### *A MIS AMIGOS*

Bertha, Ivonne, Rosalba, Anita, Lupita, Thelma, Betza, Marielena, Diana, Reina, Pedro, Alfredo, Juanito, Ricardo, Adrián, Nahum, Memo, Gaby, Javier, Valentín, Alejandro, Erick, Ale, Paty, Guille, Moni, Bertha, Mauricio, Luis, Hugo, Paulino, Israel, Andrés, Ramón, Adela, Esther, Mary, José.

Quienes siempre me dieron testimonio de lealtad y cariño, pero sobre todo es de ellos de donde aprendemos mucho ya que compartimos la mayor parte de nuestra vida estudiantil entre presiones y risa; y a aquellos que en el paso de mi camino me he encontrado; así como a todas aquellas personas que desafortunadamente no ocupan un espacio en esta hoja pero que me han ayudado.

### *A LA FAMILIA CORREA RAMIREZ Y LEAL VILLEGAS*

Quienes han pasado a ser como de mi familia, gracias por concederme su amistad, cariño y confianza pero sobre todo el de cederme un lugar en sus corazones. Gracias porque el plasmar este trabajo en un papel no hubiera sido posible sin la ayuda brindada por ustedes en las muchas horas de trabajo que pasé en su casa, durante toda mi carrera profesional.

Con agradecimiento y cariño

*Leticia Araujo Flores.*

## TABLA DE CONTENIDO

## PÁGINAS

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
I.1 INTRODUCCIÓN	1
I.2 ANTECEDENTES	3
I.2.1 VENTAJAS DEL USO DE MEMBRANAS EN PROCESOS DE SEPARACIÓN	3
I.2.2 UTILIZACIÓN DE MEMBRANAS EN LA INDUSTRIA	4
I.2.3 PRINCIPAL INDUSTRIA QUE UTILIZA LAS MEMBRANAS	5
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>6</b>
II.1 GENERALIDADES	6
II.2 CONFIGURACIÓN Y MORFOLOGÍA.	10
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>17</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE LA SEPARACIÓN DE GASES</b>	
III.1 PERMEACIÓN	17
III.2. DEFINICIÓN DEL FACTOR DE SEPARACIÓN	25
III.3 SEPARACIÓN DE GASES CON MEMBRANAS INORGÁNICAS	29
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>32</b>
<b>PROCESOS CRIOGÉNICOS</b>	
IV.1 DESARROLLO DE LOS PROCESOS CRIOGÉNICOS A TRAVÉS DE MEMBRANAS	32
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>37</b>
<b>MEMBRANAS INORGÁNICAS.</b>	
V.1. TIPO DE MEMBRANAS INORGÁNICAS	37
V.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MEMBRANAS.	39
V.3. UTILIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS EN DIVERSOS PROCESOS DE CELULOSA Y SUS DERIVADOS	40
V.4 TIPOS DE ALÚMINAS.	41
V.5 PREPARACIÓN DE LA ALÚMINA POR EL PROCESO STE-CLAIRE DEVILLE	49
V.5.1 PROCESO BAYER.	52
V.6 TÉCNICA SOL-GEL.	54

V.6.1 DEFINICIÓN DE SOL-GEL.	55
V.6.2 NATURALEZA DE LOS PRECURSORES UTILIZADOS EN LA TÉCNICA SOL-GEL.	60
V.6.3 REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y POLICONDENSACIÓN	61
V.6.4 ALCÓXIDOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN.	67
V.6.4.1 ALCÓXIDOS CLORADOS.	68
V.7. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LA MEMBRANA.	69
V.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	70
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>71</b>
<b>MEMBRANAS ORGÁNICAS.</b>	
VI.1 PROCESO DONDE SE UTILIZAN MEMBRANAS ORGÁNICAS	72
VI.2 DIÁLISIS.	75
VI.3 SEPARACIÓN O PURIFICACIÓN DE UN GAS EN UN PROCESO DE FLUJO A CONTRACORRIENTE.	77
VI.3.1 SEPARACIÓN DE MEZCLAS POR INTERCAMBIO DE IONES.	78
<b>CAPÍTULO VII</b>	<b>79</b>
VII.1 COMPARACIONES DE COSTOS DE MEMBRANAS EN PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES.	79
VII.2 ECONOMÍA DE LA MEMBRANA: SEPARACIÓN DE AIRE.	80
VII.3 PRODUCCIÓN DE NITRÓGENO.	81
VII.4 TIPO DE MEMBRANAS ORGÁNICAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES	82
<b>CAPÍTULO VIII.</b>	<b>85</b>
<b>SELECCIÓN DE UN SISTEMA DE EMISIÓN</b>	
VIII.1 RECUPERACIÓN Y SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO.	85
VIII.2 TECNOLOGÍA DE CONTROL DE EMISIONES CONTAMINANTES	90
<b>CAPÍTULO IX.</b>	<b>94</b>
<b>ALTERNATIVAS DE CONTROL MEDIANTE EL USO DE MEMBRANAS.</b>	
IX.1 PROCESO DE INVERSIÓN DE FASE.	94
IX.2 DISEÑO DE PROCESO DE MEMBRANA.	98



U. N. A. M.

## RESUMEN

### ESTUDIO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES Y SU APLICACIÓN EN EL CONTROL DE EMISIONES INDUSTRIALES.

En esta tesis se presenta un panorama general de las aplicaciones de las membranas en la industria. Las membranas empleadas en la separación de gases tienen poros cuyos diámetros varían entre 0.2 y 2.0 nm. La separación de gases ocurre cuando una mezcla (gases A y B) se hacen fluir a través de una membrana. La membrana es atravesada por el gas A, el cual forma parte de la corriente llamada no permeante.

Se requieren membranas de superficie porosa cuyas características químicas sean útiles para la separación de gases mediante mecanismos tales como tamizado molecular entre otros. Las membranas combinarán las ventajas de estabilidad térmica, química y mecánica.

Las membranas inorgánicas para la separación de gases son basadas en polímeros de sílica/ alúmina a partir del proceso sol-gel. Mediante la formación de películas por la técnica de inmersión como una estrategia adecuada para obtener membranas con diámetros de poro apropiado para la separación de gases.

Los procesos de membranas requieren menor consumo de energía y capital en comparación con otros métodos convencionales de separación como son la destilación, absorción y extracción. Esto ha generado que el uso de membranas haya crecido en los últimos 20 años.

## CAPÍTULO I

## I.1 INTRODUCCIÓN

En esta tesis se presenta un panorama general de las aplicaciones de las membranas en la industria. Las membranas son barreras o filtros que se usan para separar los componentes de una corriente mediante procesos físicos y químicos, también se definen como líquidos delgados o películas sólidas, en las cuales la materia puede pasar a través de ella.

Actualmente las membranas orgánicas se utilizan en procesos como ósmosis inversa y filtración, pero su uso es limitado por las propiedades intrínsecas del material de construcción, por ejemplo, las membranas producidas a partir de derivados de la celulosa han mostrado tener baja resistencia a temperaturas elevadas y a solventes orgánicos.

Actualmente la separación de gases se realiza principalmente a partir de procesos criogénicos. Estos procesos presentan fuertes desventajas, entre ellas los elevados costos de operación. La separación de gases con membranas también se lleva a cabo usando membranas orgánicas derivadas de polímeros.

Las membranas inorgánicas son utilizadas en procesos de separación, filtración, así como en reacciones catalíticas. En comparación con las membranas orgánicas, las membranas inorgánicas tienen elevadas estabilidad térmica y química y algunas de ellas poseen propiedades catalíticas.

Existen varios métodos para preparar membranas inorgánicas, a partir de la sinterización de polvos metálicos, por vidrios porosos, porcelanas y a partir del proceso sol-gel, este método de preparación destaca de entre los anteriores ya que se pueden obtener materiales con diámetro de poro de unos cuantos nanómetros y además una distribución estrecha del tamaño de poro.

Esta tesis esta dividida en 10 Capítulos. En el Capítulo I se presenta una introducción sobre el uso de las membranas y sus antecedentes históricos. El Capítulo II se establece cuales son las características generales de las membranas. En el Capítulo III se reportan las bases teóricas en que se sustenta la separación que se lleva a cabo en las membranas, en el Capítulo IV se establece la importancia actual de los procesos criogénicos como procesos de separación de gases. En el Capítulo V se mencionan las membranas inorgánicas así como su utilización actual en la industria, en el Capítulo VI se reportan las características y uso de las membranas orgánicas. En el Capítulo VII se realiza una comparación entre los dos tipos de membranas inorgánicas contra las orgánicas. En el Capítulo VIII se eligió un ejemplo que permite visualizar la potencialidad del uso de membranas. En el Capítulo IX se recurre nuevamente a un ejemplo que permite tener una idea acerca de las bondades económicas de utilizar membranas en los procesos de separación. Finalmente en el Capítulo X presentamos las conclusiones de este estudio.

## 1.2 ANTECEDENTES

En la industria existe un gran interés en la separación de gases. Actualmente la mayor demanda para la separación de gases se presenta en el enriquecimiento de nitrógeno para el envasado en atmósfera inerte. En segundo lugar se encuentra la remoción del bióxido de carbono y ácido sulfhídrico del gas natural. La separación de gases es un proceso importante también en la recuperación de hidrógeno en las corrientes de las refinerías y la recuperación de metano en minas.

Para poder satisfacer la gran demanda del mercado se requiere una nueva generación de membranas. Estas membranas deberán resistir altas presiones, atmósferas corrosivas y altas temperaturas.

Una membrana es una fase intermedia que actúa como una barrera o filtro delgado que permite el transporte y la selectividad de masa. El transporte a través de la membrana es por adsorción y difusión. El término permselectividad (permeabilidad y selectividad) está relacionado con lo delgado de la película o capa. Las membranas se clasifican en orgánicas e inorgánicas, sintéticas o biológicas. [1]

### 1.2.1 VENTAJAS DEL USO DE MEMBRANAS EN PROCESOS DE SEPARACIÓN

Las ventajas de los procesos de separación por medio de membranas, son generalmente, en el uso de técnicas de separación de gases o líquidos por medio de membranas permeables en:

1. Mezclas de compuestos de propiedades físicas y químicas similares.
2. Mezclas de isómeros estructurales o de posición.
3. Mezclas que contengan componentes térmicamente inestables.

El proceso de permeación por membranas resulta particularmente útil como técnica de separación, siempre que los métodos tradicionales de separación no se puedan utilizar económicamente, para obtener una separación razonable. También se puede usar como operación unitaria junto con una unidad tradicional de separación. Por ejemplo, se puede emplear una unidad de permeación por membrana para separar una mezcla azeotrópica antes de alimentarla a una columna de destilación. [2]

## 1.2.2 UTILIZACIÓN DE MEMBRANAS EN LA INDUSTRIA.

La utilización de membranas representa el campo de la aplicación de los materiales poliméricos, que en los últimos años han inundado los campos de la investigación.

El campo de la aplicación de las membranas ha sido descubrir su versatilidad, porque han servido en el tratamiento de un sin número de mezclas, ya sea para concentrarlas o diluirlas.

Las áreas de la ingeniería que más se han visto favorecidas con estas aplicaciones son principalmente la industria nuclear, la del papel, la biomedicina, la petroquímica, la de los alimentos y entre otras, la de separación o purificación de gases, donde se obtiene hidrógeno de la disociación del amonio, el sulfuro de hidrógeno del gas natural de las refinerías, helio del gas natural, así como el enriquecimiento del oxígeno a partir del aire. Se debe hacer una especial mención en las aplicaciones de las membranas, la recuperación de sustancias valiosas en aguas o gases de desechos industriales que son causa de una severa contaminación ambiental. [3]

### 1.2.3 PRINCIPAL INDUSTRIA QUE UTILIZA LAS MEMBRANAS.

Una de las grandes industrias que utiliza las membranas porosas es la de la separación difusiva del uranio  $U^{235}$  de una mezcla con  $Y^{238}$ , enriqueciendo un material de fisión de alto valor comercial para equipos de reacción atómica (para usos pacíficos en reactores y uso militar). Esta separación involucra un sistema que no es del tipo de fases acuosas. El efecto en que se basa esta separación está representado por la ley de Graham (ley de Fick), que es relativo a que el flujo de un gas a través de un tapón poroso o membrana abierta, es inversamente proporcional a la masa de las partículas, de manera que la velocidad de difusión de moléculas será mayor mientras menor sea su peso molecular. La separación de los componentes de una mezcla gaseosa de dos especies de diferentes pesos moleculares no ocurre en el interior de la membrana, como resultado de una competencia entre los flujos difusivos de dichos componentes, ya que ocurre en la superficie de la membrana y se reconoce como "efecto de entrada." Debido a que las partículas más rápidas penetran a la membrana en un número mayor que las partículas lentas, entonces un enriquecimiento relativo de las moléculas lentas ocurre de inmediato a la entrada de la membrana. [3]

## CAPÍTULO II

## II.1. GENERALIDADES

Las bases de referencia para las membranas sintéticas son las membranas biológicas, que proporciona el límite de la semipermeabilidad de las células vivas. La versatilidad de las membranas biológicas es el resultado de los procesos que evolucionan en el sistema vivo, mientras que la ciencia y la tecnología de las membranas sintéticas están relacionados en gran parte a la corta historia que se relaciona con la ciencia de los polímeros.

Aunque los reportes que están relacionados a la permeabilidad de membranas sintéticas están citados a mediados del siglo XIX, surge la ciencia de las membranas y la tecnología de éstas como un campo independiente e interdisciplinario, en la década de los 60s.

Las películas poliméricas se pueden considerar en general, que son regiones cristalinas y amorfas alternas. La región cristalina, que tienen estructuras regulares, se supone por lo común que es impermeable a los gases y los líquidos. Los segmentos polímeros en la fase amorfa pueden tener un movimiento térmico e impulsarse hacia un lado para dejar espacio para las moléculas que se permean.

La auto fuerza es la tendencia para el transporte de un componente, para las membranas es la diferencia de concentraciones, presión, potencial eléctrico o temperatura. Como se muestra en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. APLICACIÓN Y PROCESOS DONDE SE UTILIZAN MEMBRANAS SINTÉTICAS.

<i>Especial aplicación de barreras permselectivas.</i>	<i>Membranas de barreras permselectivas</i>	<i>Reactor de membranas.</i>
Ion - específico, electrodos controlados que liberan el crecimiento tejidos - cultivo Biosensores.	Diálisis Microfiltración. Ultrafiltración. Ósmosis inversa. Pervaporación. Separación de gases. Electrodialisis. Destilación a través de membranas. Termoósmosis. Filtración de vapor.	Inmovilización de catalisis y enzimas de membranas.

[1]

Considerando que la porosidad de una membrana (es importante el manejo de la presión para los procesos de microfiltración y ultrafiltración de líquidos) está determinada por la formación de las membranas poliméricas, la permeabilidad de los gases o vapores depende de su solubilidad y difusión, por una diferencia de concentraciones en la estructura del polímero supramolecular.

La separación de gases incluye gases en el lado de alta presión de la membrana, que se filtran a través de ella hacia el lado a baja presión. La permeación de líquidos incluye la permeación de componentes de alimentación de la fase líquida en un lado de la membrana, a la fase vapor.



Los parámetros de transporte se combinan con la estructura de la membrana, morfología y la composición química.

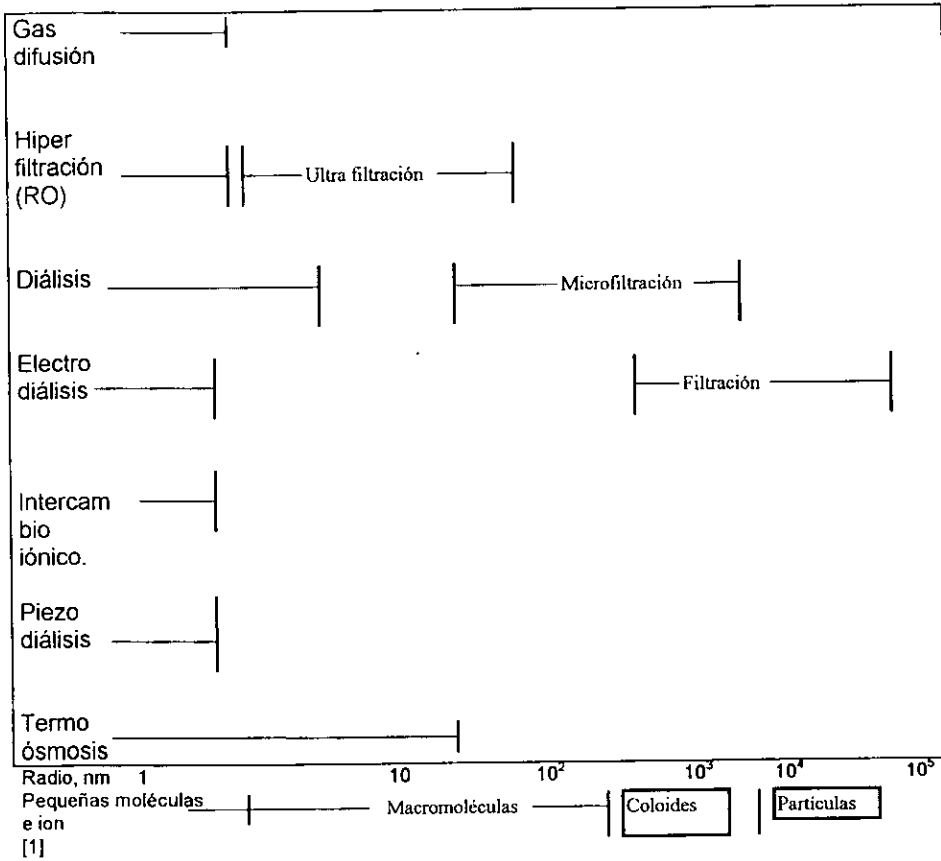
Como barreras permselectivas, las membranas sintéticas han sido empleadas en una variedad de aplicaciones y pueden ser clasificados según su utilización, configuración, composición transporte y permselectividad. Como se muestra en las tablas 2.2 y 2.3.

TABLA 2.2. MEMBRANAS DE POLÍMEROS COMERCIALES

Material	Abreviaturas	Procesos
Acetato de celulosa	CA	MF, UF, RO, D, G.
Triacetato de celulosa	CTA	MF, UF, RO, G.
Triacetato de CA blando		RO, D, G
Ésteres de celulosa, mezcla		MF, D.
Nitrato de celulosa		MF
Celulosa, regenerado		MF, UF, D
Poliamida, aromática		MF, UF, RO, D.
Poliimida		UF, RO.
Polibenzimidiazolo		RO
Polibenzimidiazolono	PBI	RO
Poliacrilonitrilo	PBIL	UF, D
PAN-Poli(cloruro de vinilo) copolimero	PAN	MF, UF
PAN-sulfonato de metilo copolimero	PAN-PVC	D
Poliariletersulfonas		MF, UF, D, G
Poli(Dimetil fenileno óxido)	PPO	UF, G
Policarbonato		MF
Poliéster		MF
Politetrafluoruro de etileno	PTIFE	MF
Poli(vinilideno fluorido)	PVF	UF, MF
Polipropileno	PP	MF
Polielectrolito complejo		UF
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	UF, D
Polidisiloxano de metilo	PDMS	G

MF= Microfiltración, UF= Ultrafiltración, RO= Ósmosis Inversa, D=Diálisis y G= Separación de gases. [1]

TABLA 2.3. RANGO DE TAMAÑO DE PERMEACIÓN DE ESPECIES EN LOS PROCESOS DE MEMBRANAS.



## II.2. CONFIGURACIÓN Y MORFOLOGÍA.

Las membranas son usadas en 4 principales configuraciones: Láminas, Tubos, Huecos fibrosos y Cápsulas (o microcápsulas). Sin embargo, no hay limitaciones conceptuales para la configuración de la membrana y pueden formarse membranas de diversas formas geométricas.

En la tubular y cápsulas se lleva acabo la completa configuración que permite selectividad intercambiable de materiales de un lado a otro a través de las paredes.

Los huecos fibrosos son definidos como un capilar con un diámetro de  $< 1\text{mm}$  y tiene una pared que funciona como una membrana semipermeable. En la figura 2.2 se muestran fotos de las configuraciones de algunas membranas antes mencionadas.

La morfología de la membrana indica el modo de infiltración y separación, como se muestra en la figura 2.1.

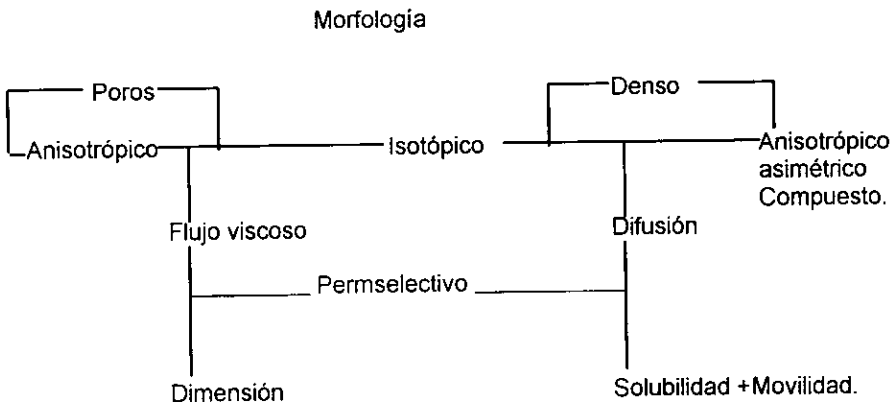


FIGURA 2.1. Configuración, Morfología, Transporte, Permelectividad y fuerza empleada en membranas. [1]

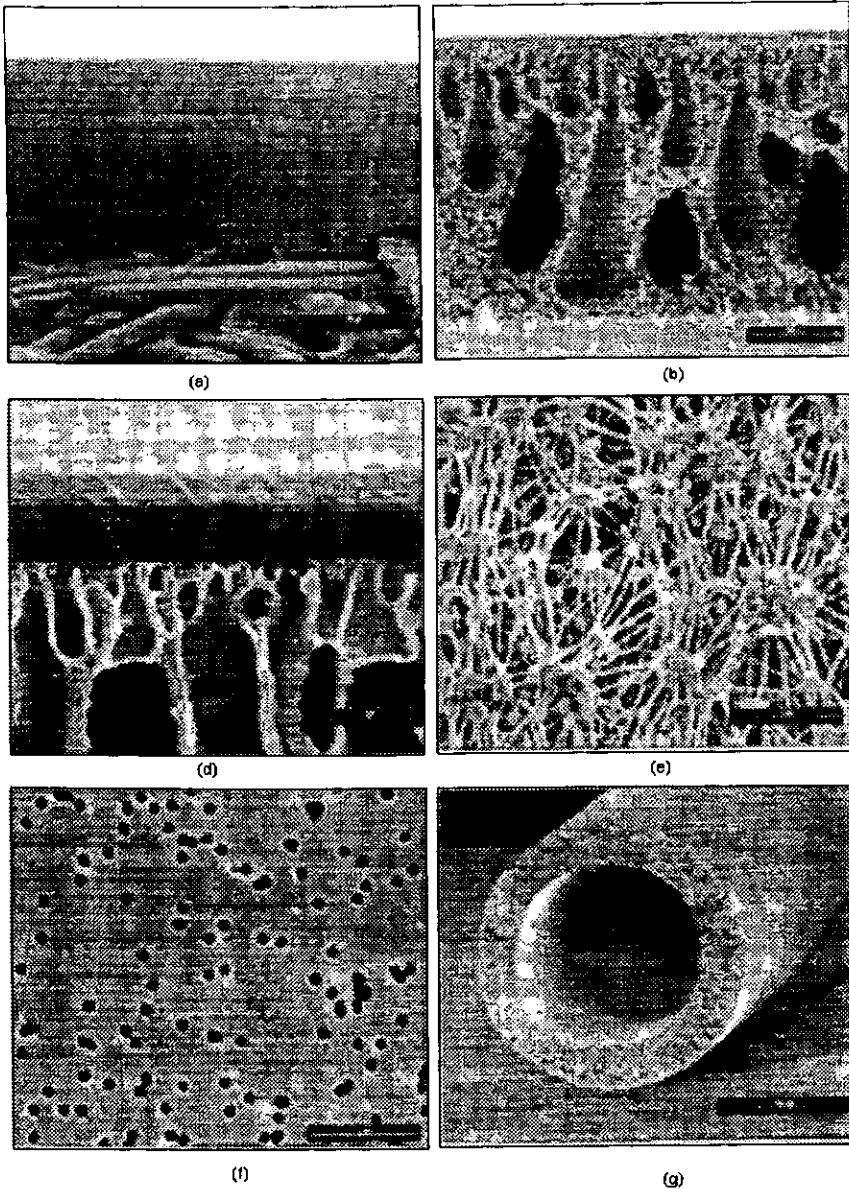


FIGURA 2.2 CONFIGURACIÓN DE MEMBRANAS. a) membrana simétrica en soporte textil(PEI), (b) Membrana integral-asimétrica (PEI), (c) Membrana compuesta (PEL en PVDF), (d)Fusión comprimida y membrana sobre (PTFE), (e) Membrana de restos nucleares (PC), (f) Membrana de fibra sin sustancia (PEI), (g) configuración tubular.[7]

La porosidad  $\phi$  de un medio poroso se define como el fragmento del volumen total del medio que esta ocupado por un espacio nulo. Así  $1-\phi$  son el fragmento que esta ocupado por un sólido.

Definiendo  $\phi$  de esta manera, se ha asumido que todo el espacio nulo se conecta. Si de hecho se tienen que tratar con un medio en el que algunos espacios de poro esta desconectado del resto, entonces se tienen que introducir una " porosidad eficaz" definida como la porción del fragmento nulo para sumar los volúmenes.

Para los medios de comunicación naturales,  $\phi$  normalmente es de 0.6. para las plastas de esferas sólidas de diámetros,  $\phi$  pueden variar entre los limites 0.2545 (romohedral) y 0.764 (forma cubica).

La porosidad se define a partir de la siguiente expresión:

$$P = \frac{V_v}{V_s + V_v} \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde :

$V_s + V_v$  = Es el volumen total del material en polvo

$V_s$  = Es el volumen ocupado por el sólido.[5]

La porosidad de polvos y otros sólidos porosos pueden determinarse a partir de estudios de adsorción de gas. Comúnmente se describe la porosidad a partir de la determinación del volumen total de los poros y de la distribución del tamaño de los poros.[6]

De acuerdo con la IUPAC, se clasifican a los tamaños de poros de la siguiente manera:

- 1) A los poros inferiores a 20 Å se les llama **microporos**.
- 2) A los que tienen un diámetro de poro entre [20-500 Å], se les denominan **mesoporos**.
- 3) los poros con diámetro mayores de 500 Å se denominan **macroporos**. [7]

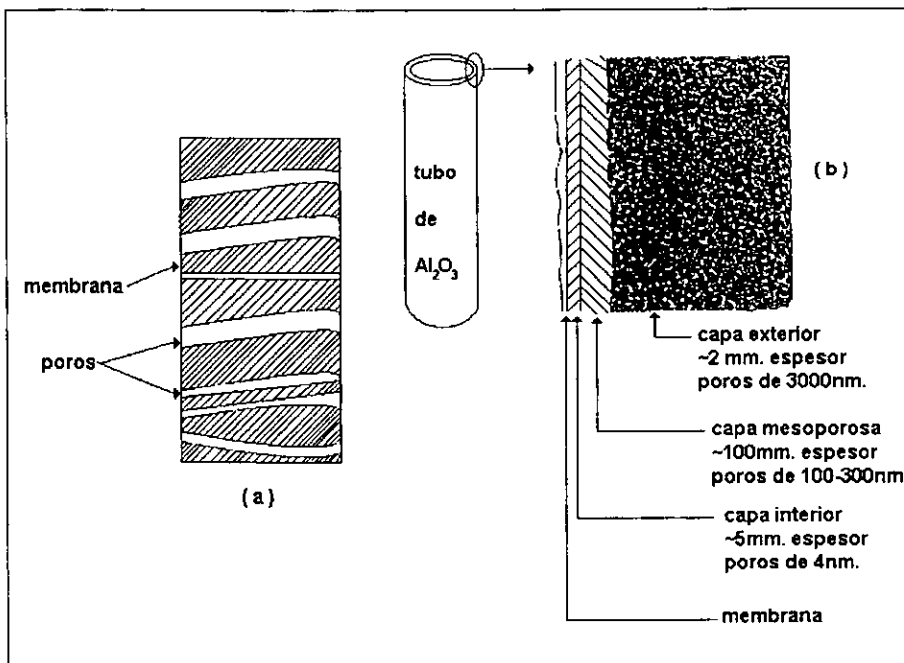


FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE MEMBRANAS POROSAS: a) poros rectos homogéneos de una membrana no soportada.

b) membrana soportada asimétrica depositada en un soporte de alúmina.

[22].

La morfología básica es isotópica (densa o porosa) y anisotrópica con una estructura de superficie rugosa que se extiende de una estructura de paredes muy porosas. La superficie rugosa es una película densa y selectiva que permite solamente el transporte difusivo a través de una película porosa, o permitiendo que la separación se realice a partir de un flujo viscoso, que es una ultra filtración convencional. Las membranas logran una separación manipulando la morfología básica.

La semipermeabilidad se manifiesta en las membranas porosas por medio de poros que seleccionan el tamaño de moléculas, y para partículas más grandes utilizan una mayor permeación de estas moléculas, la semipermeabilidad de membranas más densas o una membrana con una morfología anisotrópica, se realiza con una película densa. Se obtiene principalmente a través de un mecanismo de solución - difusión. La permeación de especies interaccionan químicamente con la matriz densa polimérica y selectiva con solventes, resultando un transporte de difusión másico debido a un gradiente de potencial químico.

Así, una membrana densa puede manifestar semipermeabilidad, a lo largo de moléculas que interactúan, las pequeñas no-interaccionan con especies no permeables. Un ejemplo es en los procesos de preevaporación, donde el tolueno es separado por hexano o pentano empleando membranas de polímeros orgánicos.

El desarrollo de membranas anisotrópicas (Asimétricas) se da a principios de los 60s acelerando el progreso de la tecnología de las membranas para separación. Este desarrollo está basado en los hechos del transporte a través de una membrana densa que es inversamente proporcional al espesor de la membrana, y que las membranas permselectivas son independientes del espesor. Así, las membranas con esta estructura permiten alto transporte, por lo tanto tiene una separación excelente. Además, el uso de la morfología anisotrópica elimina problemas mecánicos de integridad asociados con el manejo de membranas ultra delgadas.

El éxito de la membrana anisotrópica, llevó al desarrollo de la película delgada de las membranas compuestas, las cuales consisten en capas semipermeables ultra finas. Apoyadas por sustratos muy porosos con resistencia mínima al introducirse. Esta técnica se muestra en la figura 2.4.

Se combinan las propiedades de dos o más diferentes materiales para obtener el producto deseado. Por consiguiente, los materiales se seleccionan de acuerdo a la semipermeabilidad que manifiestan.

Composiciones semejantes de membranas de huecos fibrosos, consisten de una matriz de soportes - porosos en capas unidas con mezclas de polietileno imina (PEI) - Tolueno diisocianato (TDI) o resinas de furano. [ 8]

El espesor de la capa densa depositada mide de 0.1 - 1  $\mu\text{m}$ . La permeabilidad de tales membranas depende de la porosidad del sustrato y la composición compleja de lo depositado en capas permselectivas. [1]



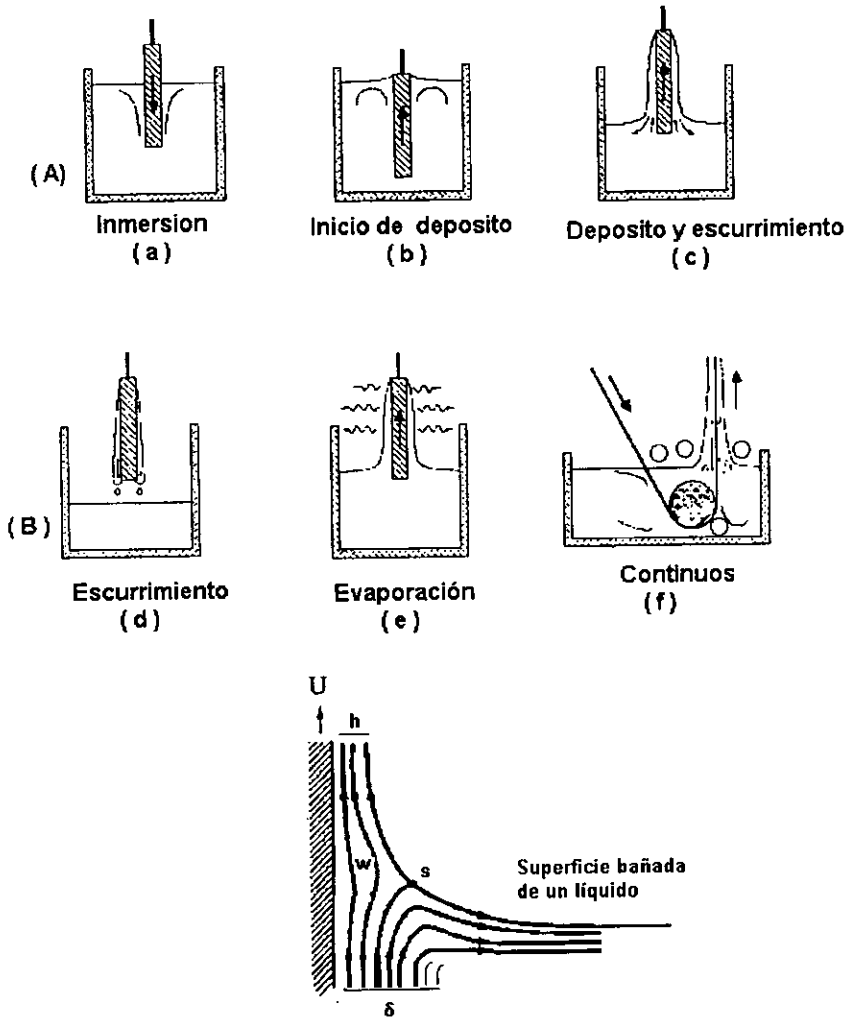


FIGURA 2.4 TÉCNICAS DE FORMACIÓN DE CAPAS O REVESTIMIENTO.

(A) Etapas del proceso de la formación de las capas. (a-e) proceso batch (lotes); (f) Continuos. (B) Detalles de los modelos de flujo líquido en el área 3 en los procesos continuos. U es la velocidad del retiro, S es el punto de estancamiento,  $\delta$  es la capa límite.

[11]

## CAPÍTULO III

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE LA SEPARACIÓN DE GASES

## III.1. PERMEACIÓN.

El proceso de permeación por una membrana polimérica tiene tres etapas:

- 1.- Disolución de moléculas que se permean de lado de corrientes ascendentes de la membrana.
- 2.- Difusión de esas moléculas a través de la membrana.
- 3.- Desorción del lado de la corriente descendente de la membrana.

El transporte de masa a través de una membrana de polímeros no porosa es causado por una pendiente de potencial químico, o en términos más generales, por la diferencia de energía libre de permeación en las interfaces de la membrana, a la salida y entrada de esta.

El transporte de masa a través de una membrana puede ser descrito por la ec 3.1.

$$J = \frac{KF'}{l} \quad (\text{ec 3.1})$$

Donde :

J= Flujo de permeación.

F'= Es la resultante de la tendencia de la fuerza.

l = Es la resistencia al transporte (espesor de la membrana)

K= Constante.

Cuando las moléculas que se permean pasan a través de la membrana mediante la concentración y un proceso de difusión, con estos términos se relaciona la ley de Fick, esta ecuación de flujo combina la concentración, presión, temperatura, potencial eléctrico y otras pendientes. Esto puede aplicarse en dirección opuesta a la pendiente de la concentración, para realizar los fenómenos de ósmosis inversa, electrodiálisis, Termoósmosis y otros procesos.

La manera más común de transporte a través de una membrana neutra densa puede ser descrito por un mecanismo de solución, difusión donde la pendiente tiene un gradiente de potencial químico junto con una pendiente de concentración.

En tal caso, el área de flujo por unidad de la membrana puede ser expresada por la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{ec 3.2})$$

Donde:

D= Coeficiente de difusión

dc/dx = Pendiente de concentración.

J= Flujo de permeación.

De acuerdo con el flujo puede ser descrito por la ec 3.3.

$$J = D(C_1^m - C_2^m) / l \quad (\text{ec 3.3})$$

Donde:

$C^m$  y  $C^m=$  representan la concentración de permeación en la entrada de la membrana y salida de la interface. Esta expresión, por ejemplo describe estrechamente el transporte a través de las membranas amorfas homogéneas por encima de la temperatura de transición vítrea, donde  $C_1$  son bajas y  $D$  es el coeficiente de difusión constante, para los vapores las actividades son muy bajas y para los gases existe una relación lineal entre la concentración del soluto y la presión existente, las solubilidades pueden ser descritas por las constantes de la ley de Henry ( para solutos en la fase líquida la solubilidad puede ser descrita por el coeficiente de partición).

$$C = S_p \quad \text{o} \quad C_m = SC_s \quad (\text{ec 3.4})$$

Donde:

$C$  y  $C_m$  = representan la solubilidad de permeación en la membrana.

$p$  = Presión parcial de permeación en fase gas.

$C_s$  = Concentración de permeación en solución.

$S$  = Constante de solubilidad.

Combinando la ecuación 3.3 y 3.4. se obtiene un rendimiento de ecuaciones de flujo:

$$J = DS (P_1 - P_2) / l \quad (\text{ec. 3.5.})$$

$$J = DS (C_1 - C_2) / l \quad (\text{ec.3.6.})$$

Donde:

P y C = Son la presión parcial y la concentración de las especies de permeación en la alimentación y el producto respectivamente.

Estos fundamentos se utilizan para los sistemas de las membranas, donde la interpretación y medida de la solubilidad y constante de difusión son más complejas y difíciles, como las membranas hechas de polímeros vítreos. Por consiguiente, es conveniente describir las características del transporte en las membranas, sean en términos del coeficiente de permeabilidad.

$$P = DS \quad (\text{ec 3.7.})$$

Donde:

P= Es el coeficiente de permeabilidad.

El cual normalmente se usa por comparar las diferentes membranas para una separación dada.

Es relativamente fácil determinar el estado de los experimentos de infiltración. No obstante, cualquier mejora en la activación inherente de una membrana dada, requiere de la determinación de la relación compleja entre D y S. A través de los diversos experimentos de adsorción y difusión.

Como en la mayoría de los procesos se activa la difusión en las membranas, esta se relaciona con la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius.

$$D = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{ec 3.8.})$$

$E_a$ = Energía de activación. Esta depende del tamaño y del material de la membrana.

La interacción entre una membrana polimérica que presenta flujos de vapores o líquidos que interaccionan, se les denomina con un parámetro denominado  $\chi$  parámetro de interacción de Flory. El valor de  $\chi$  ( $> 2.5$ ), la permeación tiene un poder de solvatación pequeño, y la membrana puede unirse con concentraciones progresivamente más altas en solutos permeados.

Esto a su vez, afecta directamente a la difusión de permeación y al coeficiente de difusión  $D$  que fue considerado constante en la ecuación 3.8.

La membrana aumenta el volumen libre y el movimiento del polímero. El coeficiente de difusión en tales casos obedece a menudo la relación empírica siguiente:

$$D = D_0 \exp kC \quad (\text{ec 3.9})$$

Donde:

$D_0$  = Es el coeficiente de difusión cuando la concentración es cero.

$K$  = Constante relacionada en la interacción de permeación en la membrana.

El efecto de la temperatura en la solubilidad es menos que en la de la difusión.

El parámetro de interacción  $\chi$  es inversamente proporcional a la temperatura y por consiguiente, en muchos casos, el aumento de la temperatura provoca la reducción de la solubilidad. Sin embargo hay otras variables que afectan la permeación y la solubilidad, se ve afectada directamente por el cambio de temperatura y el problema debe examinarse caso por caso.  $P$  puede remontarse a la movilidad de la permeación y segmento de cada polímero, las interacciones entre estos componentes, así como el volumen libre disponible para las especies permeantes.

Para muchas aplicaciones, la permeabilidad de las membranas es baja y el proceso de separación sólo es factible cuando la resistencia del transporte de la membrana (e.c.3.1.) tiene un alcance mínimo. Esto puede lograrse para un P dado los valores de reducción de espesor en la barrera permselectiva, que para muchos materiales está por debajo del nivel aceptable para un mismo mecanismo. La solución a este problema se encontró en las estructuras y morfología de las membranas anisotropicas apoyadas a la barrera permselectiva de  $<0.1\mu\text{m}$ . Existe una correlación sistemática entre el espesor global de la membrana y el coeficiente de permeabilidad P. Las dificultades asociadas con la determinación exacta de resistencia de la membrana, para transportar a los compuestos y a otras membranas anisotropicas que combinan el transporte a través de la capa permselectiva y los cauces tortuosos de una matriz porosa, (convenientemente empleada como espesor de la membrana en el caso de la membrana isotrópica), lleva a una definición más general de la permeabilidad de la membrana:

$$\bar{P} = DS / l \quad (\text{ec 3.10})$$

En la tecnología de la membrana  $\bar{P}$  es un factor de permeabilidad que tiene relación con el sistema de la membrana o modelos con parámetros desconocidos dimensionales y estructurales;  $\bar{P}$  es un coeficiente proporcional con las mismas dimensiones con respecto al flujo;  $\text{Cm}^2/\text{S}$ .

La ecuación de flujo general para un proceso de presión se puede manejar como:

$$J = k(P_1 - P_2) / l \quad (\text{ec 3.11})$$

Donde:

K es el coeficiente de permeabilidad (igual a P para gas o separación de vapor) y se designa a menudo como la permeabilidad hidráulica  $L_p$  en procesos de infiltración de líquidos.

La infiltración de líquidos que se presenta a través de una membrana no porosa, también puede ser descrita convenientemente por el modelo de solución -difusión. Para una membrana soportada con una temperatura de transición vítrea, la presión resultante  $\Delta P$ , da una pendiente de concentración dentro de la membrana.

En el proceso de separación de solvente y soluto operando a presión, la permeabilidad hidráulica del solvente puede representarse por:

$$K = D\bar{V}_f / RT(1 - V_f) \quad (\text{ec 3.12})$$

Donde:

$\bar{V}$  = Es el volumen molar del soluto.

$V_f$  = Es el fragmento del volumen del solvente en la interface a contra corriente de la membrana.

La permeabilidad hidráulica como se expresó en la (ec. 3.12) es una igualdad de la (e.c. 3.7). Así por ejemplo el flujo de agua en un proceso de ósmosis inversa puede ser representado por:

$$J_W = D_W C_W \bar{V} (\Delta P_h - \Delta \pi) / RT \quad (\text{ec 3.13.})$$

Donde el subíndice W se define como agua.

$\Delta P_h$  es el resultado de la presión hidráulica.

$\Delta \pi$  es la diferencia de presión osmótica de la membrana.

Para una disolución, el transporte del soluto es frecuentemente expresado a través de la ec.3.6.(cuando el efecto de la presión en la solubilidad del soluto es marginal y los flujos del solvente y soluto no son acoplados,  $J_A$  (solvente) y  $J_B$  (soluto), pueden determinarse a partir de las ecuaciones 3.13 y 3.6 respectivamente.



TABLA 3.1 PERMEABILIDAD DE LOS POLÍMEROS AL GAS.

Composición química primaria	Hidrógeno			Helio			Nitrógeno			Oxígeno			Dióxido de carbono		
	T	P	E <sub>p</sub>	T	P	E <sub>p</sub>	T	P	E <sub>p</sub>	T	P	E <sub>p</sub>	T	P	E <sub>p</sub>
Poliisopreno (caucho natural)	25	500	6.9	25	30	6.3	25	84	9.0	25	230	7.1	25	1330	6.1
Poliétileno (0.922g/ml)	25	86	8.2	25	74	8.3	30	20	11.7	30	55	10.3	30	265	8.2
Cloruro de polivinilideno (saran)	28	0.76	---	---	---	---	30	0.01	16.8	30	0.05	15.9	30	0.29	12.3
Copolímero fluorado de etileno-propileno (teflón FEP)	25	140	6.3	25	400	4.9	25	21.5	7.3	25	59	5.8	25	17	---
Poliestireno	---	---	---	---	---	---	25	3-800	---	25	15-250	--	25	75-370	
Poliamida (Nailon)	25	10	8.1	---	---	---	30	0.2	11.2	30	0.38	10.4	30	1.6	9.7
Politereftalato de etileno (Mylar)	25	6	5.5	25	11	4.6	25	0.05	7.5	25	0.30	6.4	25	1.0	6.2
Polidialquilsiloxano (Caucho de sílice)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	25	5000	25	25	28-000	
Acetato de celulosa	25	84	5.2	---	---	---	30	2.8	6.5	30	7.8	5.0	25	87	7.1

T= Temperatura, (°C), P= Permeabilidad [ cm<sup>3</sup>s. T.P. mm/cm<sup>2</sup>, s, cm de Hg]x 10<sup>10</sup>; E<sub>p</sub>= Energía de activación por infiltración, (Kg-cal/ mol).[2]

## III.2. DEFINICIÓN DEL FACTOR DE SEPARACIÓN.

La actuación de la membrana normalmente se evalúa en términos de proporciones de la infiltración y factores de separación, por que un flujo de alimentación esta relacionado con los componentes A y B, el factor de separación  $\alpha_{A/B}$  el cual es definido como:

$$\alpha_{A/B} = (X_A X_B)^P / (X_A / X_B)^F \quad (\text{ec 3.14})$$

Donde:

$X_A^F X_B^F$ ,  $X_A^P X_B^P$ , denotan la concentración del componente A y B en la alimentación F y el producto P; X es expresada en la unidad pertinente al sistema por ejemplo % mol, % peso o fracción volumen.

La separación del solvente del soluto puede describirse por:

$$\% \text{Separación} = (1 - C_p / C_F) 100 \quad (\text{ec 3. 15})$$

Donde:

$C_P$  y  $C_F$  son la concentración del soluto en el producto y en la alimentación, respectivamente.

En los años 60s, la retención del solvente era finalmente la meta deseada de la mayoría en los procesos de ósmosis inversa, y para muchos procesos, la concentración del producto puede ser determinado por los flujos relativos del solvente y soluto.

Así en ósmosis inversa, por ejemplo, la composición del producto en el soluto es:

$$C_p = J_B / J_A \quad (\text{ec 3.16})$$

La separación (según las ecuaciones 3.6, 3.10, 3.12, 3.13 y 3.16) si no se acopla a ningún flujo:

$$\text{Separación} = K \Delta_p (K \Delta_p + \bar{P}_{\text{soluta}}) \quad (\text{ec 3.17})$$

Donde:

$K$  = Es la permeabilidad hidráulica.

$$\Delta_p = \Delta p_h - \Delta \pi$$

En la mayoría de los casos, un aumento significativo en la presión hidráulica (y por sigiente en el flujo del volumen del solvente) no genera una separación completa, como se describe en la ecuación 3.17.

Más bien la dependencia de la separación en la presión hidráulica es asintótica, porque en la mayoría de los casos, la transmembrana de flujo del solvente y el soluto se acopla a la imperfección de la membrana. El último puede ser reflejado directamente por el flujo osmótico como medio del flujo de volumen,  $J_v$  es calculado de las concentraciones que pueden usarse como una medida para determinar la permselectividad.

En la ósmosis inversa, por ejemplo, el flujo del volumen  $J_v$  que es casi idéntico al flujo del agua es:

$$J_v = L_p(\Delta p_h - \sigma \Delta \pi) \quad (\text{ec 3.18})$$

Donde:

$\sigma$  = es una constante designada como el coeficiente de la reflexión.

La separación (ec 3.17), en la permeabilidad del soluto en términos, del volumen de flujo, y la corrección pertinente para los casos donde  $\sigma \neq 1$ , puede expresarse como:

$$\text{Separación} = \sigma [1 - \exp(-J_v(1 - \sigma) / \bar{P})] / [1 - (\sigma \exp(-J_v(1 - \sigma) / \bar{P}))] \quad (\text{ec 3.19})$$

A los límites de presión alta, cuando  $J_v \rightarrow \infty$ , la separación es igual a  $\sigma$ . Este se considera aunado al coeficiente de reflexión y la permeabilidad del soluto difusivo  $P$ , en la ecuación 3.19 y reduce a la ecuación 3.17.

La ecuación 3.19 es útil determinando la última capacidad de la membrana que opera en la diálisis y permite, comparar las membranas con respecto a sus valores del coeficiente de reflexión en sistemas diferentes.

La separación de mezclas de gas también es dependiente de la presión. El factor de separación ideal por ejemplo, la separación máxima, es definido por la proporción de los coeficientes de permeabilidad de los componentes del gas puro.

$$\text{Factor de Separación(max)} = P_A / P_B \quad (\text{ec 3.20})$$

Donde:

$P_A$  y  $P_B$  denotan el coeficiente de permeabilidad determinado para gases.

La separación máxima que puede obtenerse para una mezcla de gas, aumenta la proporción de la presión entre la entrada y la salida del flujo de este. Esto se describe en la ecuación 3.20., excepto cuando la actividad del gas en la membrana aumenta al nivel de un polímero plastificante.

TABLA 3.2 MEZCLAS SEPARADAS POR FILTRACIÓN EN MEMBRANAS

Membranas	Temperatura°C	Componentes	Composición de alimentación %	$\alpha$ B/A
Poliétileno	60	Metanol Benceno	39.1 $\omega$ 60.9 $\omega$	6.5
	25	Etileno Metano	50 $\omega$ 50 $\omega$	3.0
Poliétileno (Acondicionado)	30	O-Xileno(A) m-Xileno(B) p-Xileno(C)	30 65 5	1.59(B/A) 1.26(C/B) 2.01(C/A)
Polipropileno	25	Etileno Metano	50 $\omega$ 50 $\omega$	1.95
	60	n-dodecano n-heptano	46 $\omega$ 54 $\omega$	84
Poliestireno	30	Nitrógeno Helio		16*
Poli(tetra- fluoruro de etileno)	25	Etileno Metano	55 $\omega$ 45 $\omega$	1.25
	30	Nitrógeno Helio		25°
Politereftalato de etileno	25	Metano Helio		170°
Nylon	40	Cloroformo Tricloroetileno	37.5 $\omega$ 62.5 $\omega$	1.34
Caucho de sílice	30	Nitrógeno Helio		1.5°
Acetato de Celulosa	25	n-Hexano Etanol Etileno Metano	45 $\omega$ 55 $\omega$	17-130 1.66

[2]  $\omega$ =%Masa

## III.3. Separación de gases con membranas inorgánicas.

Este tipo de membranas se divide en dos grupos: membranas porosas y membranas no porosas. Algunos ejemplos de membranas porosas son las de alúmina y las membranas de carbón empleadas como tamiz molecular. Entre las membranas no porosas se pueden mencionar las metálicas y las membranas de líquidos inmovilizado (LIM), en las cuales el líquido es una sal fundida (Pez y carlin, 1986).

Algunos mecanismos de transporte y separación en las membranas porosas son:

- a) La separación Knudsen (transporte en la fase gas)
- b) La difusión en la superficie (transporte en la superficie)
- c) La condensación capilar o pervaporación
- d) El tamizado molecular, que está basado en la exclusión de tamaños.
- e) La solución-difusión, que depende de la solubilidad y la difusión (Fig. 3.1).

TABLA 3.3: RÉGIMENES DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS POROSAS BASADAS EN EL TAMAÑO DE PORO.

Mecanismo de transporte	Diámetro de poro (nm)	Selectividad
Flujo viscoso	> 20	-----
Flujo de transición	> 10	-----
Separación Knudsen	2-100	$1/\sqrt{M}$
Difusión en la superficie		+
Condensación capilar		++
Difusión microporosa	< 2	++
Tamizado molecular.	~0.5	+++

[24]

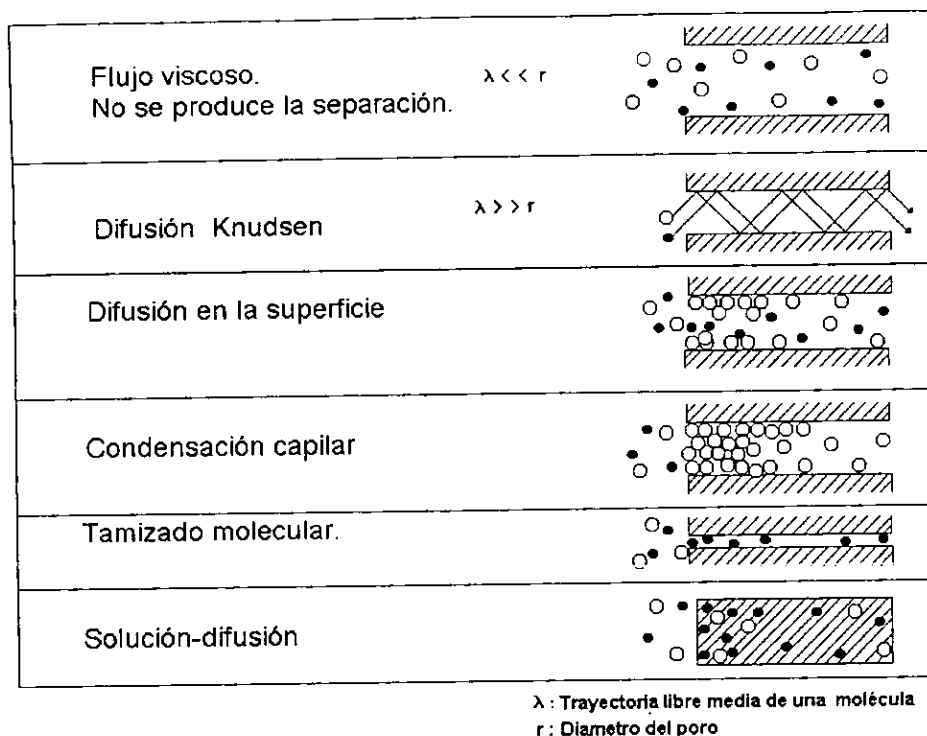


FIGURA 3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS INORGÁNICAS EMPLEADAS EN LA SEPARACIÓN DE GASES. [23]

Cuando el tamaño de poro del medio es de dimensiones moleculares, el mecanismo de transporte es el tamiz molecular o la difusión en microporos. En membranas no porosas el transporte es mediante la disolución de las moléculas (de gas) en la membrana, seguida por difusión de las especies a través de la membrana y la disolución final.

Las membranas porosas tienen muy grandes permeabilidades, del orden de  $10^4$  Barrer (1 Barrer =  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>-s-cm Hg) para nitrógeno (van Vuren et al, 1987), pero tienen baja selectividad.

En el caso de las membranas densas no existen poros disponibles para la difusión. El transporte en estas membranas se logra mediante el mecanismo de solución-difusión.

Los gases son solubles hasta cierto punto en la matriz de la membrana, y debido a un gradiente de concentración, las especies disueltas se difunden a través de la matriz. Como existen diferencias en la solubilidad y la difusividad de los gases en la membrana, se produce la separación. La selectividad generalmente es pequeña, con respecto a la de las membranas porosas. Esto se debe principalmente a los bajos valores de los coeficientes de difusión en la fase sólida de la membrana.



## CAPÍTULO IV PROCESOS CRIOGÉNICOS

### IV.1. DESARROLLO DE LOS PROCESOS CRIOGÉNICOS A TRAVÉS DE MEMBRANAS.

La separación de gas a través de membranas compite con el proceso criogénico en procesos como: la adsorción y absorción (presión oscilante de la adsorción, tratamientos de aminas, esponjas férricas, etc.).

Estos también compiten con la producción y separación de gas como el nitrógeno y oxígeno. En la actualidad, la separación de gas con membranas nos ofrece una solución de separación o una producción de gas, como una alternativa a los procesos existentes. La separación de gas a través de membranas, por consiguiente debe competir principalmente sobre la base de la economía.

La separación a través de membranas ha demostrado ser difícil, ya que tiene que competir con los procesos que no utilizan membranas, debido a que estos tienen un desarrollo bien cimentado. Estas membranas de separación de gas han logrado que el impacto sea gradual. Esto incluye una inversión baja pero importante, en el caso de operación, consumo bajo de energía, la efectividad del costo incluso a volúmenes bajos de gas.

El beneficio esperado de la membrana de separación de gas es muy dependiente de la naturaleza, ya que es un problema de separación. Es imposible el desarrollo si se ve como un simple juego que pueda usarse para comparar los precios en forma de la membrana, con relación a otras tecnologías. Las membranas funcionan de manera diferente en comparación a otros procesos y el funcionamiento no es fácil extrapolarlo a diferentes condiciones.

A lo largo de los años setenta se desarrolló la investigación de la separación de gas y con estos esfuerzos, se identificaron muchas aplicaciones potenciales. Dos compañías pequeñas Evirogenics y Separex, realizaron algunos trabajos, con esto se abrieron caminos para la separación de gas; pero su tamaño provocó que el éxito de la comercialización no fuera tan grande. Dupont también desarrolló y probó membranas de gas para las aplicaciones industriales a mitad de los años 70s, pero la comercialización se retrasó.

En 1979 Monsanto introdujo una membrana de gas de fibra porosa (PRISM) y comenzó un esfuerzo agresivo de mercadeo.

Este producto era inicialmente utilizado para la separación en el proceso de hidrógeno, y el éxito se logró en la planta de amoníaco para el reciclaje de la purga de gas. Monsanto ganó un premio de ingeniería química KIRKPATRICK en 1981 por este producto y las aplicaciones comerciales fueron significativas a partir de esta fecha.

Muchas de las aplicaciones tempranas se dirigieron a la petroquímica y a las refinerías industriales para la recuperación de hidrógeno de varias corrientes de gas.

Recientemente se le ha prestado atención a la separación de  $O_2/N_2$  debido al desarrollo y la introducción para mejorar estas aplicaciones con las membranas mejoradas.

El atractivo concepto de las membranas para la separación de gases, combinado con el negocio exitoso de Monsanto's interesó a muchas compañías. La Tabla 4.1 lista estas compañías.

TABLA 4.1 ESCALA COMERCIAL DE PROVEEDORES DE MEMBRANAS

AIRE					
COMPANIA	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	OTROS
Tecnología A/G(AVIR)	X		X	X	
Productos aéreos (Separex)	X	X			X
Vidrios de Asahi (HISEP)			X	X	
Cynara (DOW)	X				
Dow (Generon)			X	X	
DuPont		X			
Sistemas de membrana Grace	X	X			X
Infiltración internacional	X				X
Tecnología de la membrana e investigación					X
Monsanto	X	X	X	X	X
Nipón Kokan K.K					X
Osaka gas			X		
La Cía de enriquecimiento de oxígeno			X		
Perma Puré					X
Techmasheport (USSR)			X		
Teljin Ltd.			X		
Toyobo			X		
Industrias Ube		X			X
Unión Carbide (Linde)		X	X	X	
UOP/Unión Carbide		X			

[4]

Compañías exitosas tenían en su mano una oferta de un proceso de separación de gases, no solo una membrana sino una tecnología de separación de gases.

La mayoría de los clientes no se interesan en desarrollar particularmente sus propios procesos sin embargo, requieren un sistema totalmente diseñado y aprobado.

Las industrias Ube han comparado membranas con adsorción y procesos criogénicos. Su comparación mostró membranas que tienen 50-70% del costo de PSA o la unidad criogénica. La relativa facilidad de funcionamiento y la versatilidad también se ha inclinado hacia las membranas. Una detallada comparación en costo funcionamiento para la recuperación de hidrógeno de una refinería de gas que utiliza membranas de polimida se ve en la tabla 4.2.

TABLA 4.2 COMPARACIÓN DE MEMBRANAS CON ADSORCIÓN Y PROCESOS CRIOGÉNICOS.

	PROCESOS DE MEMBRANAS			
	80°C	120°C	Adsorción	Criogénico
Recuperación de Hidrógeno(%)	87	91	73	90
Recuperación de H <sub>2</sub> pureza(%)	97	96	98	96
Flujo del producto del gas, estimado (MMSCFD)	2.76	2.86	2.24	2.86
Fuerza (KW)	220	220	370	390
Vapor(Kg/h)	230	400	-	60
Agua de enfriamiento(t/h)	38	38	64	79
Inversión (Millones de dólares)	1.112	0.91	2.03	2.66
Área de instalación(ft <sup>2</sup> )	86	52	651	1,292

[4].

Esta contribución resume el funcionamiento principal de la separación de gas a través de membranas y con esto la relación de costo de procesos de separación de gas. Actualiza algunas de las aplicaciones comerciales más interesantes para las membranas de separación de gas y resalta algunas de las ventajas económicas que contrastan en estas aplicaciones.

Los esfuerzos de desarrollo por los fabricantes de las membranas continuarán disminuyendo el costo de las membranas de proceso, durante los próximos años y harán de este un proceso en desarrollo importante para la separación de gases y su producción.

El sistema de membranas Gracia (la compañía W.R.Gracia &) ha desarrollado un sistema de membrana que puede recuperar hidrocarburos gaseosos de la corriente de purga por ejemplo el del hidrógeno. Los hidrocarburos son más altos en la purga provenientes del gas, que tienen un valor mayor que el gas de combustible pero su recuperación no es barata. Cuando el hidrógeno se alejado de la remoción del gas de purga, el punto de rocío de estos hidrocarburos se reduce. Puede retirarse hidrógeno en el punto de condensación del hidrocarburo, esto ocurre en la superficie de la membrana.

Aunque la eficacia de la remoción del gas se reduce debido a la oclusión física de la membrana, la condensación no daña a la membrana. Una unidad de la membrana recupera los hidrocarburos condensados y la remoción de residuos de gas restante, para condensar cantidades adicionales de hidrocarburos fácilmente. Esta opción es útil para refinerías y gas natural que procesan estas aplicaciones. [4]

Las membranas espirales normalmente se montan horizontalmente, pero limitan el espacio en las refinerías por lo cual se opta por el diseño vertical.

## CAPÍTULO V

## MEMBRANAS INORGÁNICAS

Las membranas inorgánicas son películas cuyo espesor está en orden de miles de angstrom (Å), o micras, que se obtienen a partir de soluciones coloidales o poliméricas de óxidos metálicos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Estas membranas se pueden depositar sobre sustratos porosos (alúmina, por ejemplo), y en algunos casos se utilizan sin soporte. Aunque las membranas inorgánicas se consideran un producto nuevo, su desarrollo empezó en la década de los 40's y se puede dividir en tres períodos:

1. La separación a gran escala de isótopos de uranio mediante el proceso de difusión gaseosa aplicado a  $\text{UF}_6$ . (ver 1.3).
2. Aplicaciones industriales de membranas a los procesos de ultrafiltración y microfiltración de corrientes líquidas.
3. El uso de membranas en reacciones catalíticas.

## V.1. TIPOS DE MEMBRANAS INORGÁNICAS.

Las membranas inorgánicas restringen el movimiento de moléculas mediante la permeabilidad y la selectividad (propiedades abreviadas en forma combinada como permselectividad). La permeabilidad de una membrana se obtiene al dividir el flujo permeado entre el gradiente de presión a través de la membrana; es un indicador del paso por unidad de área (flujo) por unidad de diferencia de presión. La selectividad depende de la uniformidad del tamaño de poro de una membrana.

La permselectividad se logra mediante diferentes mecanismos:

1. Exclusión de moléculas por su tamaño (tamizado molecular)
2. Diferencias en los coeficientes de difusión
3. Diferencias en carga eléctrica
4. Diferencia en solubilidad.

El Flujo de líquido o gases a través de una membrana en la mayoría de los casos, se debe a un gradiente de presión y algunas veces se debe a un gradiente de campo eléctrico. Las membranas se usan en:

1. Separación de mezclas (Líquidas, gaseosas o sólido-líquido)
2. Manipulación de reacciones químicas, relativa a la conversión o selectividad de reacciones catalíticas.

La eficiencia de una membrana en una aplicación particular depende, además de los mecanismos fisicoquímicos mencionados anteriormente, de su morfología y de su microestructura. De acuerdo con esto dos criterios, las membranas inorgánicas se pueden clasificar como se muestra en la tabla 5.1.

TABLA 5.1 TIPOS DE MEMBRANAS INORGÁNICAS.

<b>MEMBRANA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>
Densa	Hoja de metal, electrolito sólido, líquido inmovilizado (LIM)
Porosa metálica o no metálica	Simétrica, asimétrica, soportada, no soportada.
Compuesta	Mezclas de partículas en dos fases ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Modificada	Membrana porosa que consta de una matriz que contiene una segunda fase.

[22]

## V.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MEMBRANAS INORGÁNICAS.

La eficiencia en la separación empleando membranas inorgánicas depende, en gran medida, de las características microestructurales de los conjuntos membrana/suporte, tales como el tamaño de poro y su distribución, la forma de los poros, la porosidad y la tortuosidad. Entre las membranas inorgánicas comercialmente disponibles, las membranas de circonio ( $ZrO_2$ ) y alúmina ( $Al_2O_3$ ) se usan en muchas aplicaciones a gran escala.

Los sistemas compuestos por membranas de circonio generalmente se encuentran en configuración tubular múltiple y pueden contener más de mil tubos en un módulo. Los materiales que se usan como soporte son carbón, acero inoxidable o alúmina se dice que las membranas se pueden usar en el intervalo de pH 0-14, aunque el intervalo de operación real es más estrecho.

Las membranas comerciales de alúmina son una extensión del desarrollo tecnológico de la difusión gaseosa empleada como mecanismo de separación en la industria nuclear. Las membranas de microfiltración de alúmina están hechas de  $\alpha$ -alúmina (una de las fases cristalinas de la alúmina) y pueden soportar temperaturas muy altas ( $>1000$  °C). Sin embargo, algunos de los materiales auxiliares empleados en el proceso de microfiltración tales como empaques y sellos, solamente se pueden utilizar a temperatura máxima de 130 °C.[22]



### V.3 UTILIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS EN DIVERSOS PROCESOS DE CELULOSA Y SUS DERIVADOS.

El uso de las membranas clásicas de ultrafiltración gelatinosa de celulosa regenerada y sus derivados, es debido a las propiedades de su enlace de hidrógeno. Las membranas de riñón humano, tienen un tamaño de poro de  $26\text{\AA}$  estos pueden ser considerados como un punto de referencia para la ultrafiltración permitiendo el paso de solutos pequeños, pero con la retención simultánea de macromoléculas en la ultrafiltración.

Una empresa americana vende una membrana de celulosa regeneradora para la diálisis de soluciones acuosas que tiene un tamaño de poro de  $24\text{\AA}$ , mientras esta húmeda. La misma empresa vende al mismo tiempo una membrana de celulosa que se utiliza para empaquetar carne para el comercio de un tamaño de poro de  $34\text{\AA}$  cuando esta húmeda. Por supuesto, estas películas de celulosa pueden ser hinchadas por tratamientos y con reactivos tales como el cloruro de cinc ( $\text{ZnCl}$ ) o el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) con lo que puedan purificar y fraccionar proteínas, antibióticos, oligómeros, agentes activos de superficie, tintes orgánicos de acetato de celulosa, etc.

Otro compuesto de celulosa que ha menudo es usado para la ultrafiltración, es el nitrato de colodión (celulosa con 11% de nitrógeno). También en este caso la porosidad es controlada por medio de aditivos en la solución modeladora, variando la concentración del polímero, o a través de ambos. El tamaño de poro de la membrana de colodión puede variar de  $20\text{\AA}$  a  $200\text{\AA}$ . Pueden hacerse membranas para ultrafiltración gelatinosa a partir de: óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, o en lugar de polímeros transversales, polímeros solubles en agua o bien hidrófobos, como éteres de vinilo y ésteres de vinilo, que pueden usarse para restringir la hinchazón en el agua.

Las membranas obtenidas a partir de alúmina tienen amplias aplicaciones industriales. Considerando su importancia, a continuación se reportan algunas de sus propiedades y se describen los procesos convencionales para su obtención.

#### V.4. TIPOS DE ALÚMINA

La Bauxita es el mineral principal del aluminio. Esta consiste de óxido de aluminio, más o menos hidratada y contiene varias impurezas, tales como óxido de hierro, silicatos de aluminio, dióxido de titanio, cuarzo y compuestos de fósforo y vanadio.

De esta manera la bauxita no puede ser considerada como una especie mineralógica definida, de cualquier forma se le ha dado este término para depósito de rocas de minerales en la cual la alúmina predomina, desde entonces un químico francés, Berthier, descubrió en 1821 el primer depósito de este grupo, cercano a las pintorescas villas de Les Baux en Provenza.[9]

Hay muchas variedades de bauxitas y estas variedades pueden presentarse en muchas formas diferentes. La clasificación principal de las bauxitas dependen en el grado de hidratación de la alúmina, puede ser:

- 1) Bauxita trihidratada o trihidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y las más conocidas son: gibsitita o hidrargilita, bayerita y nordstrandite.
- 2) Bauxita monohidratada o Oxihidróxido de aluminio ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), sus estructuras son: bohemita y diáspora.
- 3) Óxido de aluminio o corindón o  $\alpha$ -alúmina.

La composición de la bauxita usada en la fabricación de aluminio varía mucho, pero las composiciones generales caen en los límites mostrados en la tabla 5.2.

TABLA.5.2. COMPOSICIÓN TÍPICA DE LA BAUXITA PARA LA FABRICACIÓN DEL ALUMINO.

Composición	Porcentajes
H <sub>2</sub> O, combinado	12 a 13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , total	40 a 60
SiO <sub>2</sub> , Libre y combinado	1 a 15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 a 30
TiO <sub>2</sub>	3 a 4
F, P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 a 0.20

La alúmina esta compuesta de capas hexagonales compactadas de iones oxígeno con dos terceras partes de las capas octaédricas ocupadas por iones aluminio.

La presencia de iones metálicos genera piedras preciosas. Trazas de Cr<sup>3+</sup> dan rubí, de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> o Ti<sup>4+</sup> dan zafiros azules. Rubíes sintéticos y zafiros azules y blancos son producidos en cantidades considerables.[9]

TABLA.5.3 ESTRUCTURA CRISTALINA Y DENSIDAD DE LAS DIVERSAS FORMAS DE ALÚMINA.

Forma de alúmina	Fórmula	Nombre del mineral	Estructura cristalina	Constante de red cristalina a b c	Índice de refracción	Densidad
α-Alúmina <sup>a</sup>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corindón	Hexagonal	5.12 - 6.98	ε=1.760, ω=1.768	4.0
γ-Alúmina	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	Cúbica	7.9 - -	η=1.696	3.4
α-Monohidrato <sup>b</sup>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Boehmita	Espínela	3.78 11.8 2.85	α=β=γ=1.6 24	3.0
β-Monohidrato <sup>c</sup>	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Diásporo	Ortorrómbica	4.43 9.36 2.82	α=1.702,β =1.722,γ= 1.750	3.4
α-Trihidrato <sup>d</sup>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 3 H <sub>2</sub> O	Gibbsita (hidrargilita)	Hexagonal	8.67 5.07 9.72	α=1.566,β =1.566,γ=1 .587	2.42
β-Trihidrato <sup>e</sup>	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 3H <sub>2</sub> O	"Bayerita"	Espínela	5.06 8.67 4.71		2.53

<sup>a</sup>Punto de fusión aproximadamente 2030°C.

<sup>b,c,d,e</sup> Algunos investigadores han designado estas formas como γ, α, γ y α, respectivamente. [6]

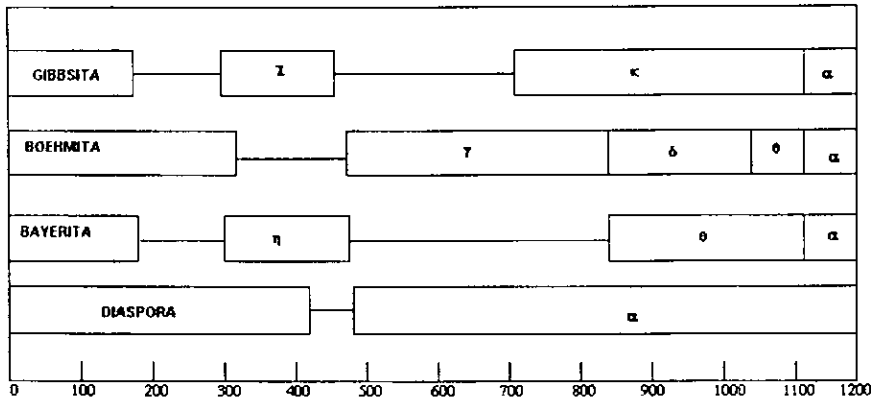


FIGURA 5.1. DESCOMPOSICIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS HIDROXIDOS DE ALUMINO.

#### Alúminas Anhidras

**α-Alúmina** (coridón). La alúmina se usa principalmente en la producción de aluminio metálico, para lo cual debe ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, y de que se puede refinar económicamente, ésta es la principal fuente comercial de que se obtiene esta alúmina. Esta se obtiene entre los 500 –1200° C., y partiendo de γ se obtiene a α- alúmina pura entre los 1100-1200 °C.

Esta variedad de alúmina tiene multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme a la necesidad. Uno de los caracteres notables de la α- alúmina es su dureza, 9 de la escala de Mohs. Entre otras aplicaciones de la α- alúmina cabe mencionar su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundentes en la fusión de aceros especiales, componente de vidrio de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana, y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos.

**$\beta$ -Alúmina.** Hay referencias de una forma llamada  $\beta$ -alúmina, pero Ridgway y sus colaboradores observaron que esta alúmina sólo se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**$\gamma$ -Alúmina.** Cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el  $\alpha$ -monohidrato, pierden su agua combinada, y a  $900^\circ\text{C}$  se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada  $\gamma$ -alúmina. Calentando la alúmina a más de  $1000^\circ\text{C}$ , se convierte en  $\alpha$ -alúmina. En consecuencia, la  $\gamma$ -alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de  $\gamma$ -alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva. La creciente perfección de la estructura cristalina de la  $\gamma$ -alúmina, por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento de los cristales.

### **Alúminas Hidratadas.**

Los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilos, contienen proporción variables de agua y se pueden representar con la fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, hay varias alúminas hidratadas como son: los monohidratados  $\alpha$  y  $\beta$  y los trihidratados  $\alpha$  y  $\beta$ , según la terminología introducida por Edwards.

Estas sustancias también son conocidas en la literatura como hidróxidos de aluminio. En este caso se suele asignar al trihidrato la fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; el monohidratado se denomina también hidroxioóxido con la fórmula  $\text{AlO}(\text{OH})$ . En la industria, se dan al trihidrato de alúmina las denominaciones "Hidrato de aluminio" y "Trihidrato de aluminio", que son incorrectas.

**El monohidrato de  $\alpha$ -alúmina** es un componente de muchas bauxitas, de las que son típicas las bauxitas francesas.

Se forman rápidamente calentando el  $\alpha$ -trihidrato en solución acuosa diluida de álcali a temperatura de unos 200 °C. El monohidrato preparado de esta manera tiene comúnmente cristales sumamente finos, da al tacto sensación parecida a la del talco y embadurna el vidrio. Su densidad aparente es muy baja, hasta de 80 g/dm<sup>3</sup>.

La conversión de  $\alpha$ -trihidratos en  $\alpha$ -monohidratos se efectúa lentamente calentando y dejando envejecer suspensiones de los trihidratos en álcali diluido a temperatura menor de 100 °C, por lo general, se forma algo de monohidratos cuando se expulsa el agua combinada del trihidrato por calentamiento en aire a temperatura de 300 a 400 °C. Cuando se calienta el  $\alpha$ -monohidrato a unos 450 °C, pierde rápidamente el agua, y por lo general se observa una detención térmica a esa temperatura en la curva de calentamiento. El monohidrato se disuelve con menos facilidad que el trihidrato en ácido y álcali.

**El monohidrato de  $\beta$ -alúmina** se halla en la naturaleza en forma de mineral diásporo, que suele estar contaminado con arcilla y otros minerales y es difícil de obtener en forma pura. Según Laubengayer y Weisz, el diásporo se forma lentamente calentando  $\gamma$ -alúmina o  $\alpha$ -monohidrato en agua a presión, a unos 400°C en presencia de cristales de diásporo que sirven de núcleo. El  $\beta$ -monohidrato es menos soluble que la forma alfa y se convierte en  $\alpha$ -alúmina por calcinación.

**El trihidrato de  $\alpha$ -alúmina** es el hidrato cristalino que se produce en el proceso Bayer mediante siembra de núcleos y enfriamiento de la solución de aluminato sódico, obtenido por digestión de la bauxita. Se halla en la naturaleza en forma del mineral gibbsita y es el principal componente de una variedad de bauxita.

El  $\alpha$ -trihidrato empieza a perder agua al pasar de unos 150 °C; la pérdida es rápida hacia 300 °C y por lo general se observa una detención térmica a esta temperatura.

El  $\alpha$ -trihidrato se usa mucho para producir compuestos de aluminio, como el sulfato aluminico sin hierro, el aluminato sódico, el sulfato aluminico básico, el cloruro y el fosfato, puesto que reaccionan fácilmente con ácidos inorgánicos y álcalis fuertes. Otras importantes aplicaciones son la fabricación de vidrio, esmaltes, vítreos, artículos de cerámica y vidriados para porcelana. Añadiendo este hidrato al vidrio, aumenta la resistencia mecánica de éste y su resistencia al choque térmico, y el vidrio se hace más resistente a la desvitrificación, a los agentes atmosféricos y al ataque de líquidos.

Este trihidrato es materia prima para la preparación de alúmina activada. En la precipitación del hidrato por medio del proceso Bayer, los tanques quedan revestidos de una capa gruesa y dura del trihidrato. Este material machacado puede convertirse en terrones y granos y calentarlo para expulsar el agua, es un magnífico adsorbente y soporte de catalizadores.

**El trihidrato de  $\beta$ -alúmina** se puede preparar neutralizando una solución de aluminato sódico con dióxido de carbono a temperatura de 20 a 30 °C. Es indispensable para su formación la precipitación rápida. También se puede formar el  $\beta$ -trihidrato durante la precipitación de alúmina por álcalis en soluciones de sales de aluminio. Este compuesto es metaestable y se convierte lentamente en  $\alpha$ -trihidrato cuando se deja reposar en contacto con álcali. La transformación se acelera por el calor. El  $\beta$ -trihidrato no se halla en la naturaleza. Algunas veces se le da el nombre de "bayerita" por la creencia errónea de que es la forma que se produce en el proceso Bayer.

El  $\beta$ -trihidrato y las mezclas de éste y  $\alpha$ -trihidrato se preparan en forma de polvos livianos y sedosos formados por partículas sumamente pequeñas y de tamaño uniforme. Estas alúminas finas son buenos pigmentos reforzadores del caucho. Se usan con algunos cauchos sintéticos, particularmente con el GR\_S. Sirven también para glasear el papel, como material de relleno para compuestos plásticos moldeables.

**Gel de alúmina.** Se forma añadiendo amoníaco u otros álcalis a una solución de alguna sal como el cloruro de aluminio. El precipitado es muy voluminoso y tiene forma coloidal. No contiene más de 10% de alúmina y el resto es agua. Es la más reactiva de las alúminas hidratadas y se combina con ácidos y con álcalis. Por desecación se convierte en un material vítreo y duro. Durante la desecación es probable que aparezca algunas de las fases cristalinas como el  $\alpha$ -trihidrato,  $\beta$ -trihidrato y  $\alpha$ -monohidratado, según indica el estudio con rayos X. Las condiciones de precipitación y secamiento, en particular la temperatura, determinan las fases que se forman. El calentamiento favorece la formación del monohidrato. El gel seco activado por el calor, presenta gran superficie y es útil como adsorbente y catalizador o soporte de catalizadores.[9]

En la figura 5.2 se muestran dos de los principales esquemas representativos de las alúminas monohidratadas.



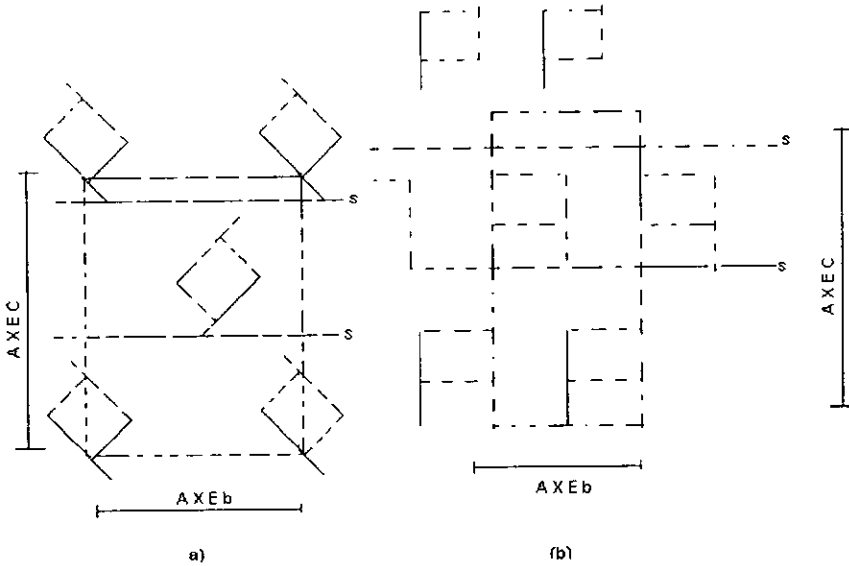


FIGURA 5.2 REPRESENTACIÓN ESQUEMATICA DE LAS ESTUCTURAS DE: (a) DIASPORA, (b) BOEHMITA.

En el sistema de la figura 5.3 se muestra algunos de los principales oxidos de aluminio y de silicio además de la mezcla de ambos (silicio-aluminio), junto con la fig 5.1 se complementan para poder localizar con mayor facilidad los puntos de fusión de los oxidos y su estructura cristalina, esto sirve como referencia para la técnica de sol-gel.

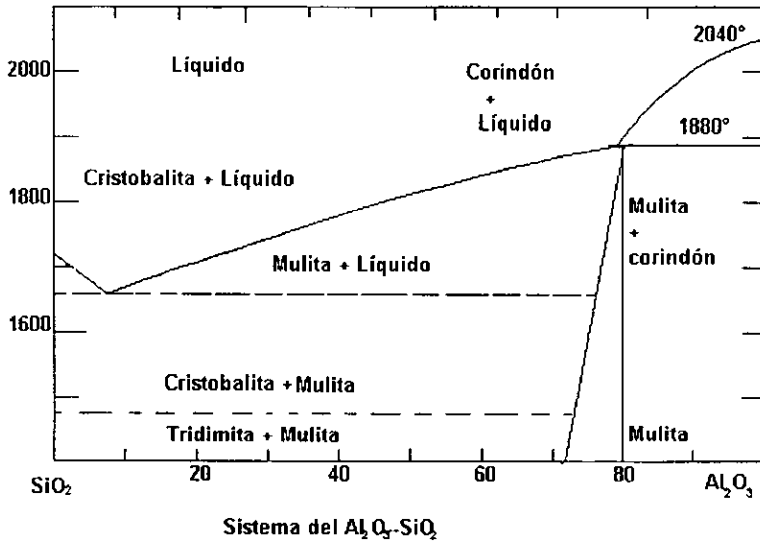


FIGURA 5.3 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . [18]

#### V.5 PREPARACIÓN DE LA ALÚMINA. POR EL PROCESO STE-CLAIRE DEVILLE.

El procedimiento electrolítico para la extracción del metal, descubierto por Héroult y perfeccionado por Kiliani, es todavía explotado mundialmente. La alúmina, disuelta en un baño de criolita (fluoruro doble de Al y Na) es sometida a una electrólisis ígnea.

Para la electrólisis, es necesario utilizar una alúmina suficientemente pura, ya que sus impurezas pasan al aluminio durante la operación, fijando, por consiguiente, su nivel de pureza. Hemos visto que la bauxita natural contiene, además del hidrato,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , impurezas tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como óxidos de Ti, V, Mn, etc., en cantidades más pequeñas (pero que influyen en la conductividad eléctrica del metal).

El procedimiento **Ste-Claire Deville**, utilizado durante mucho tiempo consiste en tratar la bauxita con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$  en un <<Horno de cemento>>.



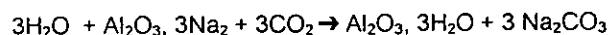
La masa calcinada es recogida mediante una solución sódica y filtrada posteriormente de esta forma, se obtiene una solución purificada de aluminato sódico. El aluminato sódico es soluble en el agua alcalina.

El óxido de hierro no se transforma, por lo cual es insoluble.

La sílice forma con la sosa y la alúmina una sal doble que se puede separar, por lo que ocurre una pérdida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los óxidos de Ti, V, se pueden separar a lo largo del proceso.

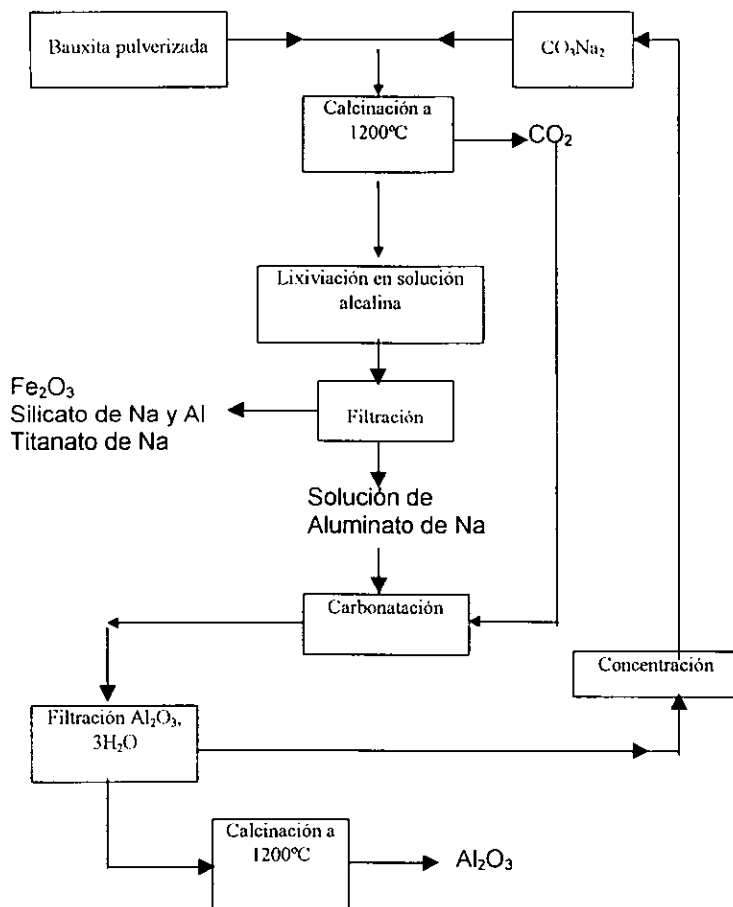
La solución de aluminato filtrada, se toma y se somete a una hidrólisis mediante  $\text{CO}_2$  a presión, obteniéndose:



La alúmina hidratada es insoluble en la solución carbonatada, separándose por decantación y filtración. Posteriormente esta alúmina se calcina a  $1200^\circ\text{C}$  en un horno rotativo.

Se puede perfeccionar el proceso utilizando una mezcla de  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  para la primera fase del mismo.

5.4. DIAGRAMA DEL PROCESO STE-CLAIRE DEVILLE.



[7]

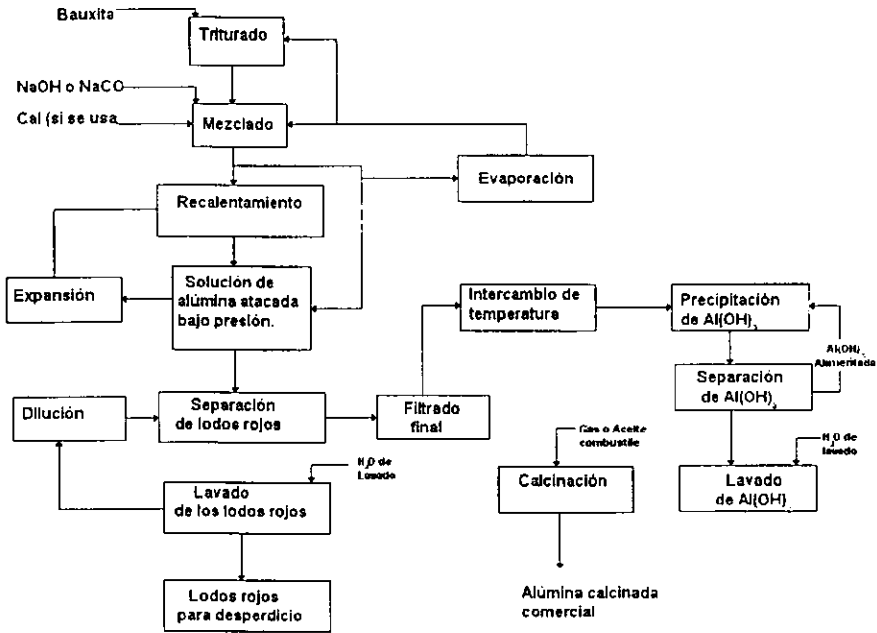
### V.5.1.PROCESO BAYER

Este se realiza en fase acuosa, tomando ventajas de equilibrio de solubilidad de la alúmina hidratada en la solución de sosa cáustica. Estas solubilidades dependen en la concentración y en la temperatura. Como las reacciones son endotérmicas, un incremento en a temperatura, incrementa la solubilidad.

Por lo tanto una circulación cerrada de solución de sosa cáustica se emplea, en la cual las siguientes operaciones se pueden realizar:

1. Solución de la alúmina, a altas temperaturas y por el uso de una alta concentración de sosa cáustica.
2. Separación de las impurezas insolubles de bauxita (lodos rojos) y sus lavados en orden para recobrar la sosa cáustica.
3. Precipitación parcial de la alúmina trihidratada en una baja concentración de sosa cáustica y en una baja temperatura.
4. Regeneración de las soluciones necesarias para disolver la alúmina por evaporación del agua introducida por los lavados.
5. Finalmente, la transformación de la alúmina trihidratada a anhidra por calcinación a 1200 °C.

5.5 DIAGRAMA DEL PROCESO BAYER.



[9]

## V.6. LA TÉCNICA SOL- GEL

La técnica sol-gel ha abierto en los últimos años opciones en síntesis de materiales, que antes sólo era posible lograr con condiciones de altas temperaturas y ambiente controlado, que se requerían para el desarrollo de nuevos productos. La velocidad con la que se ha desarrollado la técnica sol-gel, está limitada principalmente por el costo de las materias primas, pero la oportunidad de sintetizarlas, ha representado una alternativa para hacer de la técnica sol-gel una de las más factibles económicamente.

La importancia que ha tomado el sol-gel como técnica de materiales se comprueba con los resultados obtenidos en la síntesis de vidrio, a partir de geles que se han presentado en Padua, Würz-Burg y Montpellier, todos éstos son trabajos citados por V.Gottardi.[11]

La técnica sol-gel ha sido analizada aunque incidentalmente, desde 1846, con la hidrólisis y policondensación del ácido silícico con baja humedad, hasta la formación de un vidrio; después, en 1939 para la producción de películas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). En esos años, la obtención de películas fibrosas no soportadas, fibras ópticas y estructuras monolíticas, comenzó a ser desarrollada por diversos investigadores, de igual manera, los minerólogos, quienes utilizaron soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para el estudio de equilibrio de fases, principalmente en cerámicas, y se desarrolló también la preparación de pequeñas esferas de óxidos radiactivos como empaques para celdas nucleares. Algunos otros usos se desarrollaron en 1952 con la fabricación de espejos retrovisores y en 1964 con la fabricación de películas antirreflejantes, reflectores solares y otros productos obtenidos a partir de los óxidos de silicio y titanio ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) y mezclas de ambos en distintas proporciones.

Estos trabajos han sido citados por Helmut Dislich. Al final de la década de los 40's, en 1948 se reconoció la importancia de las reacciones en solución que dan lugar a la formación de interfase, solución - substrato, requisito indispensable para la formación de hidróxidos y coprecipitación, algunos combinadas con el polvo de varios óxidos.

#### V.6.1. DEFINICIÓN DE SOL-GEL.

Es la formación de óxidos metálicos partiendo de precursores hidrolizables. La técnica sol-gel, toma su nombre de la transición que se da a una solución o un sol a un gel. Un sol, es una suspensión coloidal, en la que la fase dispersa son pequeñas partículas sólidas y el medio de dispersión es un líquido. La fase dispersa de los soles pueden estar formadas por polímeros, monómeros o partículas sólidas no poliméricas, por ejemplo, compuestos no moleculares. Las partículas sólidas utilizadas en la técnica Sol-Gel son sales inorgánicas y compuestos organometálicos como los alcóxidos metálicos. Los disolventes utilizados generalmente son orgánicos como los alcoholes correspondientes al grupo alcoxi, que es un oxígeno ligado a un radical alquilo (R) representado como (OR), del alcóxido utilizado como materia prima, a menos que se desee llevar a cabo la reacción de alcoholisis, que consiste en un intercambio del grupo OR de acuerdo a la velocidad de la reacción de hidrólisis del compuesto. En algunas ocasiones es conveniente utilizar mezclas de disolventes las cuales pueden ser de diferentes alcoholes o de algún alcohol y agua.

La densidad de la estructura del sol formado, depende de la solubilidad de los óxidos u otro tipo de moléculas dispersas en el medio acuoso. Si las partículas están disueltas en el líquido, es una solución.



En la transición del sol a gel, comienza a ponerse rígida la solución o el sol y se forman pequeños aglomerados al azar, que van creciendo y juntándose hasta dar una masa porosa formada por cadenas y racimos de moléculas; pasando de ser una sola fase de líquido (sol o solución estable) a un sistema de dos fases. Una fase la conforma la macromolécula que se extiende a través de la solución (masa porosa) y la otra es el disolvente que se transporta por los poros y que la envuelve.

Si las moléculas de la fase dispersa tienen una funcionalidad igual o mayor a dos, el tamaño de la macromolécula formada aumenta progresivamente, porque al tener dos posibilidades de ligarse a otra molécula, comienza a formar cadenas muy grandes (se polimeriza). Un gel está formado por fases continuas lo cual le da cierta elasticidad. Su tiempo de formación (grado de reacción) es el que tarda en formarse desde el primero, hasta el último enlace que complete esta macromolécula, éste puede obtenerse por medio de la ecuación 5.1:

$$t_g = (C_0 K (f^2 - 2f))^{-1} \quad (\text{ec 5.1})$$

Donde :  $t_g$  = tiempo de formación del gel.

$K$  = Velocidad de condensación constante.

$f$  = funcionalidad aparente de la molécula.

$C_0$  = Concentración inicial de la solución.

Para los casos en los que la funcionalidad aparente es igual a dos, el tiempo de formación del gel se determina experimentalmente.

Algunos geles después de su formación, sufren el proceso de sinéresis (disminución de volumen) ya que la formación de un enlace o la atracción entre partículas induce la contracción de la cadena y la expulsión de la fase líquida por los poros del mismo.

La mayoría presentan una estructura irregular o amorfa y después de un tratamiento térmico, el material sólido obtenido presenta en muchos casos una estructura cristalina.

El tamaño de las partículas o esferas del sólido obtenido se distribuye en un intervalo de variación muy estrecho, el tamaño del poro es muy regular, debido a que el proceso de secado del gel, se da a bajas temperaturas, entre la ambiental y menos de 100 °C, que son variaciones menos extremas con relación a las distintas técnicas, que se utilizan entre [500 – 2000 °C], como condiciones iniciales y finales de formación del sólido. Las propiedades reológicas de los soles, a través de la técnica sol-gel, permite la formación de fibras, películas, cerámicas, etc.

El término alcogel, es utilizado para diferenciar los geles preparados a partir de alcóxidos, de los preparados por intercambio iónico en las soluciones o soles. El alcogel es el polímero de un óxido, que se condensa en presencia de disolvente. La transición de los alcogeles, cuando pasan a estado sólido, es irreversible y ocurre sin sinéresis. El proceso de transición depende de la composición química de la solución y de la forma en la que el disolvente es removido. Si es por evaporación ordinaria, se obtiene un xerogel, con una disminución de volumen, pero si se utiliza una evacuación de disolvente hiper crítica (a temperatura y presión crítica del disolvente), entonces se obtiene un aerogel, que es un óxido microporoso.[10]

La técnica sol-gel puede dividirse en dos rutas principales. Estas pueden distinguirse como la ruta de suspensión coloidal y la ruta de gel polimérico. En ambos casos un precursor se hidroliza mientras ocurre simultáneamente una condensación o una reacción de polimerización. El parámetro esencial de control es la velocidad de la hidrólisis con respecto a la velocidad de policondensación. El precursor en ambos casos es una sal inorgánica o un metal orgánico. La química de las etapas iniciales ha sido descrita por Livage (1986).

En la ruta coloidal se obtiene una rápida velocidad de hidrólisis usando un precursor con una rápida velocidad de hidrólisis y reaccionando con agua en exceso. Un precipitado gelatinoso de hidróxido o partículas de óxido hidratado se forman, las cuales son peptizadas en un paso siguiente en la suspensión coloidal estable. El tamaño elemental de partículas fluctúa, dependiendo del sistema y de las condiciones de elaboración de las materias primas, de 3-15 nm. Estas partículas forman aglomerados sin cohesión con tamaños que fluctúan de 5-100 nm. El tamaño del aglomerado puede disminuir, e.g. por ultrasonificación de la suspensión y por manipulación de la carga eléctrica de las partículas. Por aumento en la concentración de la suspensión y/o por manipulación de la superficie potencial (zeta), de las partículas sol, la suspensión coloidal se transforma en una estructura gel que consiste de cadenas de partículas o aglomerados.

Discutido por Partlow y Yoldas (1981) la pérdida de densidad con el tiempo de gelación (i.e. el volumen de gelación) puede variar, lo cual depende de la carga de las partículas. Esto significa que el pH y la naturaleza del electrólito (o anión en el ácido peptizante) tienen un importante efecto en el punto de gelación y en el volumen, porque determinan la fuerza de repulsión mutua la cual es necesaria para obtener una suspensión coloidal estable.

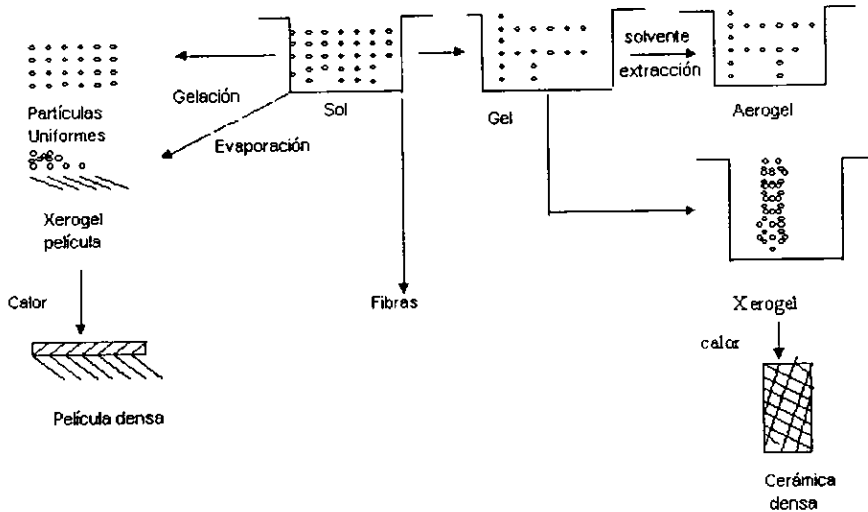
En la ruta de gel polimérico, la velocidad de la hidrólisis se mantiene baja agregando sucesivamente pequeñas cantidades de agua y eligiendo un precursor el cual hidrolice relativamente despacio. La etapa final de éste proceso es un fuerte eslabonamiento de la red del gel, con una estructura diferente a la que se obtuvo de la ruta coloidal. Esto se debe a que la red se forma dentro del líquido en forma continua.

El gel se formará y se contraerá aún dentro del líquido. No es necesario quitar éste líquido para obtener un gel como en la ruta coloidal. Esto significa que la concentración del material sólido en el gel polimérico es usualmente más pequeña que en el gel de partícula.

El agua necesaria para la reacción se puede proporcionar por caminos diferentes: (1) agregando lentamente agua o agua/solución de alcohol a una solución alcohólica de alcóxido, (2) producción insitu de  $H_2O$  por una reacción de esterificación al agregar un ácido orgánico a la solución de alcóxido, (3) disolviendo una base alcalina o (4) una sal hidratada en la solución alcohólica de alcóxido. La concentración local de agua se puede manipular de tal modo que puede influir fuertemente en el volumen del gel y en el punto de gelación. Con el método (4) se puede obtener hasta compuestos complejos ( $BaTiO_3$ ), (Livage 1986). Finalmente, el proceso de gelación puede ser significativamente alterado por la clase de catálisis de la reacción de policondensación/ polimerización (Iler 1979). Un modelo que predice algunos aspectos de las reacciones inorgánicas de polimerización es dado por Livage y Henry (1985). Los sistemas de sílice se pueden controlar muy bien y ambas rutas la del gel coloidal y la del gel polimérico se pueden realizar. La alúmina tiene una fuerte preferencia a seguir la ruta coloidal, mientras que los sistemas de titanio se comportan de forma intermedia.

Frecuentemente el uso de agentes enlazantes/plastificantes incluye polivinilalcoholes, compuestos celulósicos y poliglicoles en medio acuoso y polivinilbutiral en un medio alcohólico. Es importante que el material orgánico sea completamente pirolizado a temperatura relativamente baja sin dejar carbón o residuos metálicos. Después de secado, el xerogel es primeramente calcinado para formar una estructura de óxido. Más calor afecta el tamaño final de poro de la membrana (Burggraaf, Keizer y van Hassel 1989, Leenaars et al 1984, 1985, Larbort et al 19988). La temperatura y el tiempo influyen fuertemente en la composición de fase ( $\tau$ - $\theta$ - $\alpha$  alúmina o anatase-rutilo  $TiO_2$ ).

## 5.6 DIAGRAMA DE LAS RUTAS DE LA TÉCNICA SOL - GEL



[11]

## V.6.2 NATURALEZA DE LOS PRECURSORES UTILIZADOS EN LA TÉCNICA SOL-GEL.

La técnica Sol-Gel, involucra el uso de precursores moleculares que pueden ser sales inorgánicas y compuestos organometálicos, como los alcóxidos metálicos, utilizando preferentemente éstos últimos, para la fabricación de fibras, cerámicas y películas, porque son especies muy estables y seguras para su manejo y almacenamiento, se purifican fácilmente por volatilización o recristalización, son solubles en disolventes orgánicos (alcoholes) y se hidrolizan fácilmente. Las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos en soluciones alcohólicas para formar los óxidos correspondientes son las base para la técnica sol-gel. Estas reacciones comienzan en la solución y continúan hasta que termina el proceso de formación.

Cuando se parte de una mezcla de diferentes alcóxidos, se observa una homogeneidad extraordinaria del vidrio o cerámica obtenido como producto final lo cual presume la existencia de algunos enlaces químicos en la solución original. Sol-Gel utiliza disolventes orgánicos y compuestos organometálicos, debido a su alta reactividad, ya que los grupos alquilo y alcoxi (R y OR respectivamente) son removidos completamente durante el proceso de formación del compuesto inorgánico (producto final). Las reacciones en solución se llevan a cabo a bajas temperaturas (40 a 60 °C), además las variaciones que se pueden presentar con respecto a un método convencional de formación de vidrio que afecten las propiedades del material final, pueden ser controladas al tener la reacción de hidrólisis y policondensación bajo control, cuando ambas reacciones son del mismo orden y magnitud, bajo las condiciones adecuadas se produce un gel.

El hecho más importante es que en la técnica Sol-Gel la formación del óxido comienza a temperatura ambiental y concluye aproximadamente a 500 °C.

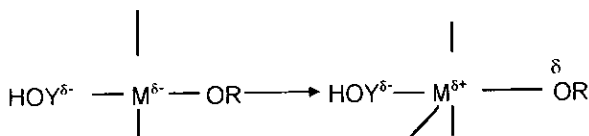
### V.6.3. REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y POLICONDENSACIÓN.

La hidrólisis comienza con la mezcla del alcóxido con agua en un disolvente a temperatura ambiente o un poco mayor, generalmente se utilizan ácidos o bases como catalizadores para acelerar la reacción. Los parámetros que hay que monitorear en las reacciones químicas que se llevan a cabo son: la temperatura, el pH, la proporción de agua y de disolventes. En general, el incremento de la temperatura produce un incremento en la velocidad de reacción y un pH bajo, favorece la formación del moléculas lineales en la formación del gel. La cantidad de agua necesaria puede ser añadida a la solución, dependiendo de la velocidad de formación del óxido, lo cual permite, en algunos casos, el uso de soluciones prehidrolizadas y precondensadas con lo cual se pueden producir materiales con diferentes porosidades.

En la hidrólisis puede llevarse a cabo un intercambio parcial de grupos alcoxi (OR) por grupos hidroxilo (OH) uniendo una molécula hidrolizada con otra adyacente lo que permite la condensación para formar cadenas poliméricas bi o tridimensionales (formación del gel) y finalmente se logra la formación de la cadena macromolecular del óxido metálico al unirse todas ellas entre sí.

Por definición, la policondensación, es la remoción de grupos pequeños como alcoholes (ROH) o agua ( $H_2O$ ), que no forma parte en la composición del material final, este tipo de reacción continúa hasta construir las macromoléculas de óxido metálico ( $-MO_2-$  para  $M =$  silicio, titanio, circonio, etc.). Para que el proceso de condensación del óxido se lleve a cabo, se necesitan dos moléculas de agua por cada cuatro sustituyentes que se quieren remover, esto es para los alcóxidos que tienen una transición que va de  $M(OR)_4$  a  $MO_2$ . La presencia de grupo alcoxi, hacen propenso al compuesto al ataque nucleofílico.

La adición nucleofílica de un grupo YO $H$  donde  $Y = H, OH$  o  $R'$  (un radical alquilo diferente) con carga parcial negativa sobre el átomo de oxígeno al centro metálico con carga parcial positiva lleva a un aumento en el número de coordinación del átomo metálico.



Dependiendo de la naturaleza del grupo Y se dan las diferentes reacciones de:

- 1) Hidrólisis ( $Y = H$ ):  $M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}(OH) + ROH$
- 2) Condensación ( $Y = M$ ):  $M(OR)_n + M(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow (RO)_{n-1}M-OM(OR)_{n-1} + (ROH)$   
 $(Y = M): M(OR)_n + M(OR)_{n-1}(OH) \rightarrow M_2O(OR)_{2n-2} + ROH$
- 3) Modificación química ( $Y = R'$ ):  $M(OR)_n + R'OH \rightarrow M(OR)_{n-1}(OR') + (ROH)$

Ejemplo de la reacción de hidrólisis  $\text{Si}(\text{OR})_4$

El metal alcóxido es uno de los precursores más populares debido a que estos reaccionan rápidamente con agua. La reacción se llama hidrólisis, porque uno de los iones de hidroxil se adhiere al átomo de metal, como se muestra en la reacción 5.2.

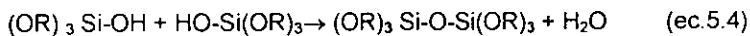


La R representa un protón unido a otro ligante (si R es un alquil, entonces •OR es un grupo alcoxi), Y ROH es un alcohol, la barra (-) a veces indica un ligante químico. Dependiendo de la cantidad de agua y el catalizador, la hidrólisis puede ir a la realización (para que todos los grupos OR sean reemplazados por los OH),

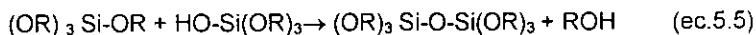


Solo se detienen mientras el metal es parcialmente hidrolizado.  $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$ . Los precursores inorgánicos también pueden ser hidrolizados.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación como:



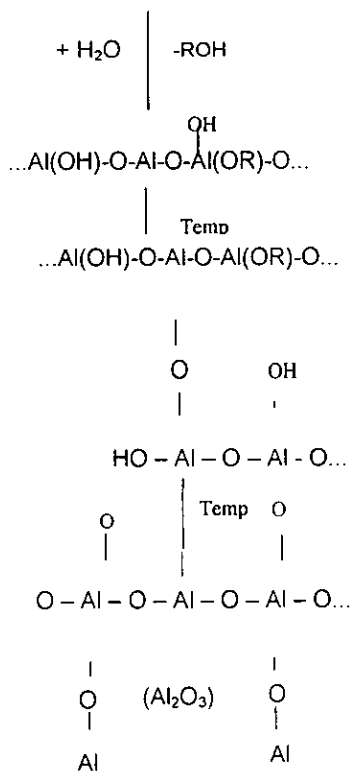
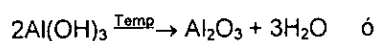
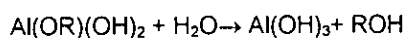
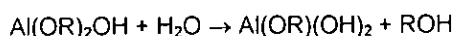
o



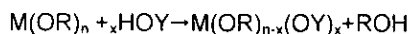
[11]



Ejemplo de la hidrólisis y policondensación de la  $Al(OR)_3$



El proceso completo está representado por:



La transferencia de electrones ocurre mientras los átomos se combinan para dar una molécula; ésta depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos. De acuerdo con el modelo, la electronegatividad  $X_i$  de un átomo varía linealmente de acuerdo con esta carga parcial  $\delta_i$  y esta transferencia de electrones debe detenerse cuando los átomos tengan la misma electronegatividad promedio, la cual está dada por la fórmula de electronegatividad media:

$$X = \left( \sum P_i^\circ X_i^{1/2} \right) / \sum P_i^\circ / X_i^{1/2} \quad (\text{ec 5.6})$$

donde  $P_i^\circ$  es la electronegatividad del átomo  $X_i$  en estado neutro y la carga parcial de cada átomo  $\delta$  está dada por la ecuación:

$$\delta = (X - X_i^\circ) / (K / X_i^{1/2}) \quad (\text{ec 5.7})$$

Donde  $K$  es la constante de Pauling = 1.36 en unidades de Pauling.

Cuando se utilizan compuestos metalorgánicos como los alcóxidos,  $K$  se convierte en la velocidad de condensación constante; hay que recordar que  $K$  está relacionada con la funcionalidad del compuesto y el tiempo de formación del gel.

El número de coordinación (NC) de los alcóxidos metálicos, frecuentemente no se satisface, o sea, que algunas de las posiciones que contienen el átomo central para que sean ocupadas por los ligantes están vacías. Esto se debe al hecho de que el estado de oxidación ( $z$ ) es menor al NC en los átomos pequeños; en tales casos, el aumento del número de coordinación del metal ocurre vía dimerización.

El dímero formado se comporta como monómero en la estructura real del precursor, que tiene que tomarse en cuenta para describir la reactividad química del compuesto.

Otra manera de aumentar el número de coordinación es por la formación de complejos de los metales.

La reactividad de los alcóxidos puede ser fácilmente modificada por un cambio de disolventes, ya que reaccionan con una gran variedad de alcoholes, dando un equilibrio del tipo  $M(OR)_n + xR'OH \leftrightarrow M(OR')_{n-x}(OR)_x + xROH$ . Esta reacción de alcoholólisis es ampliamente utilizada para la síntesis de alcóxidos metálicos a partir de otros alcóxidos metálicos con R pequeñas. La facilidad para el intercambio de grupo alcoxi (OR), aumenta con el tamaño de R, produciéndose estas reacciones a temperatura cercana a la ambiente. La reacción de hidrólisis y características del gel, dependen de la longitud de la cadena del grupo R y del tipo de hidrólisis. Por ejemplo la formación de gel aumenta hasta en un 200% cuando se utiliza un alcohol de cadena más larga, por ejemplo el etanol en vez de metanol, en la tabla 5.4 se muestran los alcoxi más utilizados en la formación de geles.

TABLA 5.4 LIGANTES ALCOXI USADOS GENERALMENTE

Alquil		Alcoxi	
Metil	•CH <sub>3</sub>	•OCH <sub>3</sub>	Metoxi
Etil	•CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Etoxi
n- propil	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n- propoxi
iso - propil	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>3</sub>	iso-propoxi
n- butil	•CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	n- butoxi
Sec- butil	H <sub>3</sub> C(•C)H CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Sec- butoxi
Iso- butil	•CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	•OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Iso-butoxi
tert- butil	•C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	•OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	tert-butoxi

n = normal, sec = secundario, tert = terciario [11]

## V.6.4. ALCÓXIDOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN.

La transición Sol-Gel, en los alcóxidos de los metales de transición es más rápida que en los demás alcóxidos, debido a que la reactividad de los alcóxidos correspondiente aumenta conforme disminuye la electronegatividad del metal. Generalmente, el número de coordinación en los óxidos es mayor al estado de oxidación. El incremento del número de coordinación es una tendencia general de los alcóxidos metálicos  $M(OR)_2$ . Se explica diciendo que los átomos cargados positivamente (M) generalmente pueden utilizar los orbitales vacíos para aceptar pares de electrones de los ligantes nucleofílicos. Esto ocurre frecuentemente vía oligomerización y solvatación.

La complejidad molecular depende de la concentración, temperatura, disolvente, estado de oxidación e impedimento estérico de los grupos alcoxi, ésta aumenta con el tamaño del metal y el valor de NC-Z. Un parámetro por el que pueden ser controlada, es la elección del disolvente adecuado. Las especies de circonio generalmente son oligómeros, sobre todo cuando tienen un grupo alcoxi primario (figura 5.5), ya que un factor que interviene en la formación de oligómero, es la ausencia o presencia de ramificaciones del grupo alcoxi. Cuando el átomo metálico está totalmente saturado, los ligantes pueden afectar la velocidad de formación del gel, aunque el curso de la reacción no esté totalmente definido.

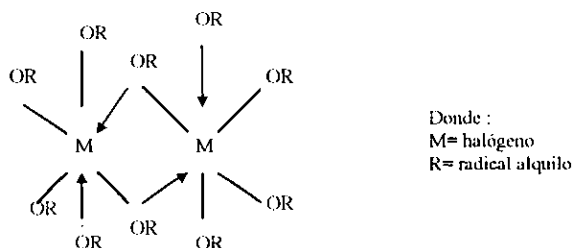


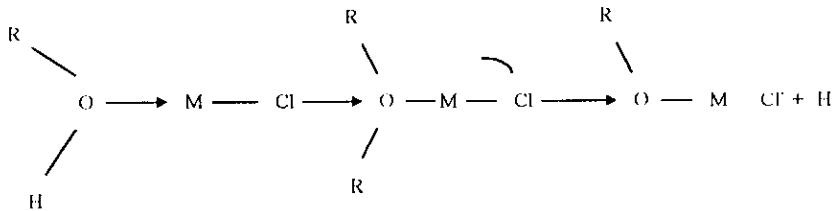
Figura 5.7. Representación de un dímero de un alcóxido metálico.

#### V.6.4.1. ALCÓXIDOS CLORADOS.

Cuando los cloruros metálicos se utilizan como materia prima para la síntesis de los respectivos alcóxidos y no se llevan a cabo la sustitución de todos los cloros, dan lugar a la formación de alcóxidos clorados. Las modificaciones en la naturaleza del compuesto son más serias afectando el número de coordinación del ion metálico y aumentando el carácter electrofílico.

La reactividad de los cloruros metálicos con respecto a los alcoholes, disminuye con los tetracloruros metálicos en alcohol y agua, varía de mayor a menor de la siguiente manera: Silicio>Titanio>Circonio. La reacción del tetracloruro de Circonio ( $ZrCl_4$ ) se lleva a cabo como una sustitución parcial o total, dando como resultado un alcóxido clorado o en algunos casos dos especies diferentes en equilibrio o más. Estos alcóxidos clorados pueden ser considerados como modificaciones químicas de los alcóxidos y pueden ser utilizados también como precursores para óxidos metálicos. Deben ser almacenados y manipulados en atmósferas de baja humedad (Anhídra). Los geles son fácilmente obtenidos por la hidrólisis de estas soluciones (con un exceso de agua), la velocidad de formación del gel, depende de alcohol y, de manera contraria a los alcóxidos no clorados, aumenta con la disminución del tamaño de la cadena. El análisis químico de estos geles muestra como el átomo de cloro permanece aún después de la hidrólisis, mientras todos los grupos OR están siendo removidos.

Los alcóxidos clorados se manifiestan como buenos precursores para la polimerización por sol-gel, ya que su síntesis es sencilla y a un costo más bajo que el no clorado. Los alcóxidos clorados se forman al reaccionar un grupo alcoxi que tenga un efecto que rompa el enlace M-Cl. El mecanismo de sustitución del tetracloruro de circonio, siempre es del tipo:



La hidrólisis es generada por el agua liberada en la reacción secundaria entre el ácido clorhídrico (HCl) y el alcohol ( $\text{ROH} + \text{HCl} \rightarrow \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$ ). Las velocidades de reacción de los alcoholes con HCl, varían en función del tipo de alcohol de mayor a menor (terciario, secundario, primario).

#### V.7. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS.

La determinación de la composición física de minerales, productos sintéticos (incluyendo industriales), etc. es una de las tareas básicas y fundamentales de la investigación científica. Los diferentes métodos están basados en las diferencias, en las estructuras cristalinas y en las propiedades físicas o químicas de las diferentes fases.

Dentro de los métodos "estructurales" para caracterizar membranas, los más usados y conocidos son la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión, particularmente importante, es el método de difracción de rayos X, sus resultados nos muestran los cambios de distribución de los elementos que constituyen la membrana, con los cambios de temperatura.

### V.7.1. ESTUDIO DE RAYOS X.

#### **SAXS ( DISPERSIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS PEQUEÑOS ).**

A partir de un estudio de SAXS se determina el Radio de Giro ( $R_g$ ) y la Dimensión Fractal ( $D_F$ ) de los materiales. Considerando que el valor de  $R_g$  es la distancia promedio entre los centros de giro de los monómeros u oligómeros, la interpretación del  $R_g$  permite determinar el tamaño de las cadenas poliméricas en función de la distancia que existe entre ellas. A partir de los resultados de  $D_F$  es posible determinar la estructura de los materiales en diferentes etapas de la polimerización, por ejemplo cuando el valor de la  $D_F$  es 2.0 se considera una estructura de polímero lineales [19]. El valor de  $D_F$  también nos indica el modelo cinético de crecimiento de las estructuras el cual puede ser limitado por difusión o limitado por reacción [20].

#### **PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)**

A partir de los patrones de difracción de rayos-X se determina si la estructura de los materiales es amorfa o cristalina. La temperatura de transición del estado cristalino de los materiales es el parámetro que indica el grado de estabilidad térmica.

#### **FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Se realizan estudios de difracción de rayos-X para determinar la distribución del tamaño de partícula y si esta distribución, es o no homogénea.

#### **FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL (FDR)**

Las funciones de distribución radial de las muestras analizadas se comparan con patrones de referencia, de acuerdo a las especies químicas participantes. Esto permite determinar las distancias interatómicas presentes. Por ejemplo utilizando el patrón de referencia  $TiO_2$  (anatasa), H.Morikawa et. Al. [21] reportan para el sistema Si-Ti a 120 °C, una distancia de 1.91 Å para el enlace Ti-O y 3.08 Å para el enlace Ti-Ti.

LIBROS, TESIS Y FOLLETOS  
GOPPRIMA  
TEL Y FAX 55 86 61 47  
AV. POLITÉCNICO 1883  
COL. LINDAVISTA  
07300 MEXICO, D.F.





## CAPÍTULO VI

## MEMBRANAS ORGÁNICAS

Hay más de 150 polímeros diferentes en la literatura a partir de los cuales se han producido membranas, y 24 materiales comerciales que se mencionan en 1987. Las demandas principales en las propiedades de membranas son flujos altos o permeabilidad y selectividad altas. Otras propiedades deseables incluyen el pH y estabilidad de temperatura, estabilidad mecánica, vida larga, compresibilidad y en medicina, biocompatibilidad alta. El costo de materiales bajo, también es importante.

Los derivados de la celulosa fueron los primeros polímeros producidos de membranas sintéticas para las aplicaciones técnicas. En la actualidad los acetatos de celulosa (CA) todavía se producen ampliamente en procesos de ósmosis inversa para la desalinización del agua del mar. Aunque las membranas de CA exhiben flujos de agua más bajos que las membranas compuestas de película delgada (poliamidas aromáticas), estos todavía son competitivos debido a su resistencia a agentes oxidantes como el cloro u ozono. Poliolefinas, sobre todo el polipropileno isotáctico, son polímeros excelentes a la resistencia de los solventes. También dan un resultado alto con respecto al pH.

Silicones, o poliorganosiloxanos, son polímeros amorfos elásticos, el poldimetilsiloxano (PDMSi), es un material de membrana especialmente importante, por que muestra una permeabilidad significativamente más alta a los gases y a los vapores orgánicos que todos los otros polímeros técnicos. Otra clase importante de polímeros de membranas son las polisulfonas (PSu) y sulfones de polieter (PESu). Estos son usados ampliamente para el proceso de ultrafiltración. Las polisulfonas pueden ser fabricadas fácilmente en membranas de ultrafiltración por inversión de la fase.

También se usan ampliamente membranas de polisulfona como apoyo para la fabricación de membranas compuestas de películas delgadas. La mayoría de las membranas para la ósmosis inversa consisten en polisulfona cubierta por una capa delgada selectiva de Poliamida aromática (PARA).

El poliimidas (PI) tienen estabilidad térmica excelente y estabilidad química alta. A pesar de los flujos grandes de corriente, el mercado para las membranas de ultrafiltración de Poliimida está limitado debido a que su estabilidad a largo plazo es insuficiente para valores altos o bajos del pH.

Poliofosfacenos (PPN), cetona de éter de poliéter (PEEK) modifican al poliacrilonitrilo (PAN mod) y al polielectrolitocomplejo (PEL), que son utilizados en una variedad enorme de membranas poliméricas. [8]

#### VI.1. PROCESOS DONDE SE UTILIZAN MEMBRANAS ORGÁNICAS.

En la industria de los alimentos tenemos el caso de un líquido de desecho, cuando se manufacturan y refinan alimentos como el queso y productos de soya, llamado "suero", que contiene una gran cantidad de nutrientes de alto valor, esto hace que su extracción sea económicamente aconsejable. La concentración o secado, y los requerimientos energéticos involucrados, lo hacen poco atractivo económicamente. Una evaluación económica de los procesos de membranas sugiere que es necesario el 20% menos de energía, en comparación con el proceso de evaporación directa. La concentración por membranas, en el caso del suero del queso, logra productos con concentraciones hasta del 20% de proteínas, y en el caso del contenido de la lactosa hasta 24%. Así mismo, del suero producido por alimentos de soya se obtiene un producto de alto contenido de proteínas y otro rico en carbohidratos y minerales.

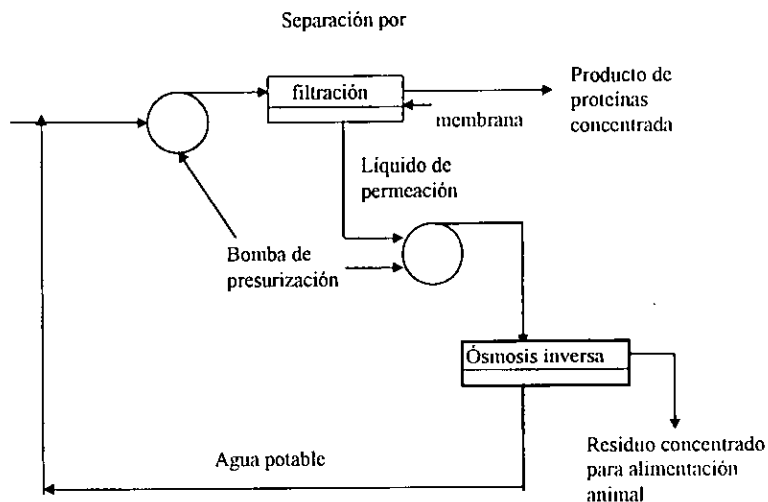


Figura 6.1: Extracción de proteínas de suero de soya.

La figura 6.1 representa la extracción de proteínas de suero de soya. En el primer paso se concentra la proteína por acumulación a través de filtración. El líquido que atraviesa la membrana (de permeación) es un residuo de alto contenido de carbohidratos que se concentran, a su vez, por un proceso de ósmosis inversa. Los procesos de membranas requieren menos energía y dejan menos volúmenes de desperdicios que un sistema de extracción por centrifugación con tratamiento químico.

[3]

En la actualidad se ha considerado una fuente de obtención de líquidos y gases combustibles, a las fermentaciones. La utilización de membranas poliméricas hace eficiente la obtención de estos combustibles. En esta forma se obtiene la segregación de gases ácidos y la recuperación del metano del biogas.

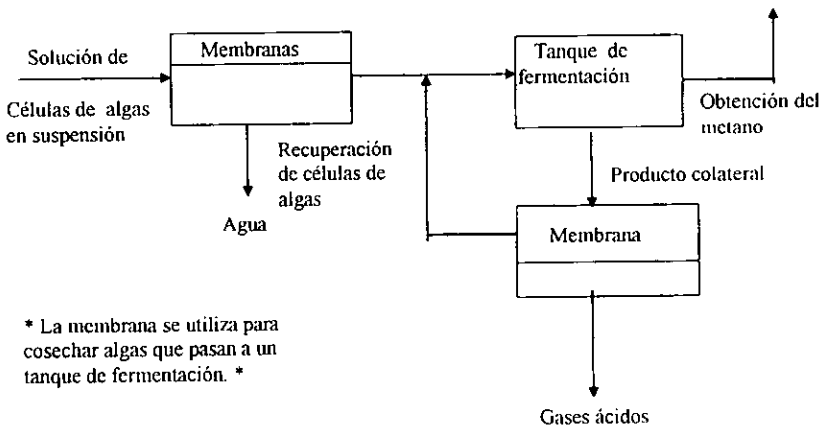


FIGURA 6.2 RECUPERACIÓN DEL METANO DEL BIOGAS.

La figura 6.2, muestra la tecnología de membranas que sirve como separador de algas de 5 micras en promedio, y que por otros medios su cosecha resultaría bastante cara. Una membrana adicional permite la obtención de subproductos como gases ácidos, haciendo costeable la transformación de la biomasa.[3]

## VI.2. DIÁLISIS.

La diálisis es la separación de solutos por medio de su difusión desigual a través de membranas (diafragmas). En otros términos la diálisis denota la acción de separar coloides de no coloides, o bien, es la separación de varios solutos de bajo peso molecular (no coloides) unos de otros.

Un ejemplo más sencillo de diálisis es: dos solutos, X e Y, disueltos en un disolvente, están separados de una porción del disolvente puro por una membrana dializadora, M, a través de la cual puede pasar X y no Y. Las membranas dializadoras, llamadas "membranas semipermeables", como el pergamino o el celofán, se interponen entre dos líquidos e impiden que éstos se mezclen macroscópicamente, pero dejan pasar de uno de dichos líquidos a otro el disolvente y cuando menos uno de varios solutos. Al principio el líquido que va a ser dializado está en el compartimiento A separado del disolvente receptor, que generalmente es agua y que se halla en el compartimiento B. El elemento de separación es la membrana M. Con el tiempo, una porción del soluto X, de bajo peso molecular, se traslada del compartimiento A al B mediante la difusión, y más de las veces, parte del líquido del compartimiento B pasa al A por ósmosis. Como se muestra en la figura 6.3.

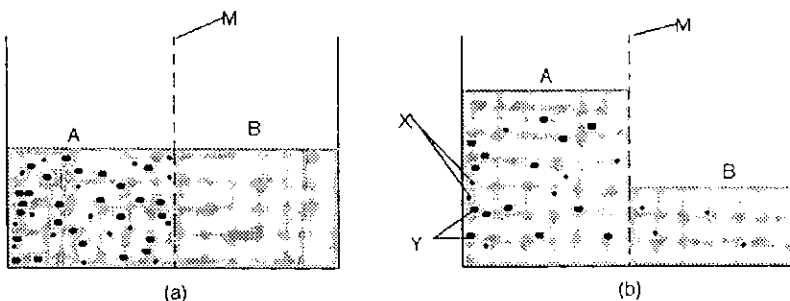


FIGURA 6.3 Representación diagramática de la diálisis. (a) el principio de la operación, (b) después que la diálisis ha progresado por algún tiempo. [6]

Desde su descubrimiento por Tomás Graham en 1861, ha sido muy usada la diálisis aplicada a numerosos sistemas, particularmente a soluciones coloidales (soles). Generalmente, se reconoce la utilidad de la diálisis como método de laboratorio, pero sus aplicaciones industriales, relativamente escasas, son consideradas como excepciones que dependen de una inusitada combinación de circunstancias favorables.

La diálisis industrial se puede comparar favorablemente con otros procesos cuando concurren una o más de las siguientes condiciones:

- 1) Que sea tan grande la concentración de componentes o pequeño el valor del material separado o que sea antieconómico la separación química (por ejemplo la sosa cáustica de los líquidos de operación).
- 2) Que no sea posible separar químicamente los componentes porque no reaccionen con sustancias químicamente ordinarias, o porque reaccionen de manera tan similar que no puedan ser diferenciados (por ejemplo: el separar dos azúcares en jarabes obteniendo por conversión de almidón, o el separar monómeros de polímeros en elastómeros sintéticos).
- 3) Que se desee la separación simultánea de diversos componentes por ejemplo: la eliminación de ácidos inorgánicos y orgánicos, de sales y azúcares en soluciones residuales del sulfito.
- 4) Que se requiera la separación sin contaminación de ninguna de las fracciones con sustancias extrañas por ejemplo: el fraccionamiento de leche y suero sin adición de sustancias químicas.
- 5) Que uno o varios componentes sean sensibles al calor o a sustancias químicas, como las proteínas.

Hay dos factores que gobiernan la diálisis: 1) la velocidad de difusión; 2) Las propiedades de la membrana. La difusión es la fuerza que impulsa las moléculas y los iones hacia la membrana y, cuando es posible, los hace pasar a través de ella. De la naturaleza de la membrana depende la especie de moléculas que pueden pasar por ella y las que son retenidas. [6]

### VI.3 SEPARACIÓN O PURIFICACIÓN DE UN GAS EN UN PROCESO DE FLUJO A CONTRACORRIENTE.

En la separación de gases de muy bajo peso molecular como el hidrógeno y el helio es posible usar membranas semipermeables en lugar de membranas abiertas, el hidrógeno se puede separar con membranas de paladio. Las membranas delgadas de paladio son permeables al hidrógeno pero impermeables a otros gases, por lo que el hidrógeno puro se difunde a través de los tubos colectores. Los gases de desecho contienen a su vez hidrógeno y son retroalimentados a la mezcla de entrada. Este proceso se muestra en la figura 6.4.

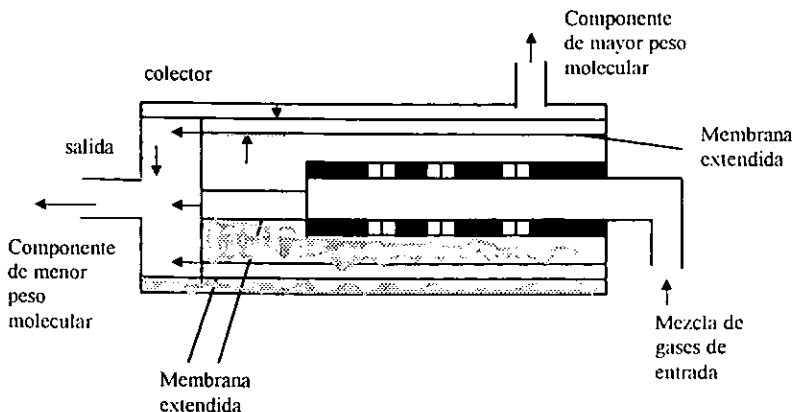


Figura 6.4 Purificación de un gas o separación de una mezcla de gases, por medio de un flujo de contracorriente usando membranas. [3]

## VI.3.1 SEPARACIÓN DE MEZCLAS POR INTERCAMBIO DE IONES.

Existe otra posibilidad de separación de mezclas por intercambio de iones a través de membranas que poseen una carga neta. El principio de separación obedece a un rechazo por interacción coulombiana entre la membrana y los iones de la misma carga. Esta posibilidad ha simplificado en muchos casos los procesos de separación, pues la energía se suministra por medio de campos eléctricos y no por efecto mecánico de presurización. La separación o purificación de un fluido se efectúa por transporte de iones (solutos) a través de las membranas. A este proceso de separación se le conoce como "electrodialisis". Se utiliza para el agua potable a partir de una solución salina por medio de este método.

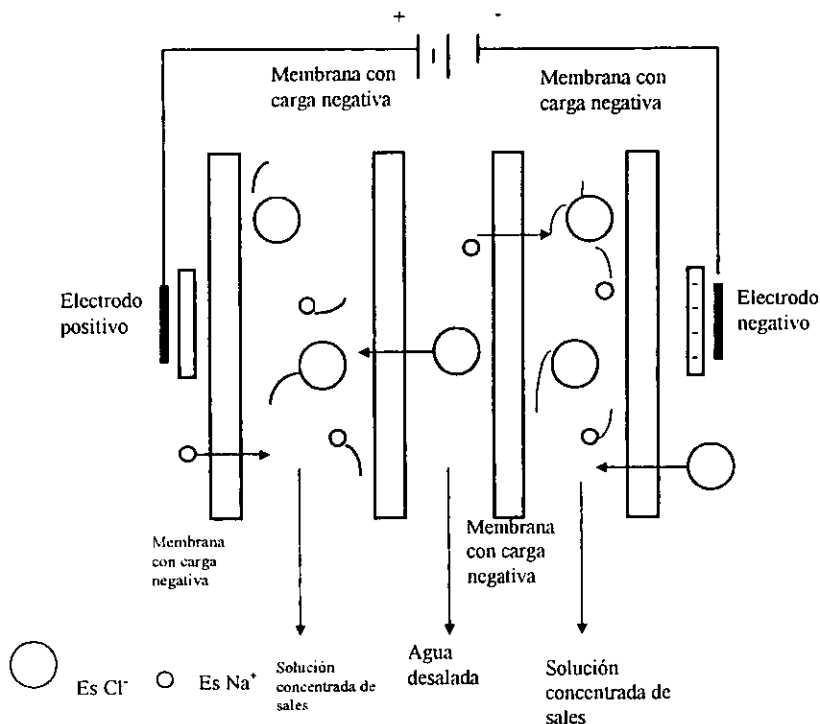


FIGURA 6.5 REPRESENTACIÓN DE LA ELECTRODIALISIS.

La electrodialisis emplea membranas con carga fija para extraer agua pura de una solución salina. El campo eléctrico aplicado, pone los iones salinos (solutos) en movimiento hacia el electrodo de signo contrario. Las membranas resultan impermeables en los iones con carga de igual signo. Las membranas de distintas cargas se alternan.[3]



## CAPÍTULO VII.

## COMPARACIÓN DE AMBOS SISTEMAS DE MEMBRANAS.

## VII.1. COMPARACIONES DE COSTOS DE MEMBRANAS EN PROCESOS DE GAS.

Las comparaciones de costos entre los diversos procesos son complejas. Esta situación se agrava por la razón de mejorar la separación de gas a través de membranas que se han utilizado durante los últimos años. Estos adelantos técnicos, se combinan para aumentar la competencia en las industrias, que deben tener un mejoramiento de precios/rendimientos de procesos de membranas de gas. En publicaciones de hace solo algunos años se puede observar que se esta fácilmente fuera de fecha con respecto a la membrana con la que se desea hacer la comparación (Por ejemplo, las membranas de separación de aire usadas en comparación con las de 1988 son entre 200-400% más eficiente).

Esta tendencia continuará, Pero no a la misma proporción y por consiguiente es posible que los costos también estén fuera de fecha en un periodo corto de tiempo.

El segundo problema, haciendo comparaciones, es que las membranas no reemplazan procesos de separación existentes. La naturaleza de la separación es diferente, y esto produce una situación que requiere otros cambios del proceso que directamente impactan en el costo de la separación.

Un ejemplo de este problema está en la separación de hidrógeno en las refinerías con membranas separadoras de hidrógeno a presión.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

En la mayoría de las aplicaciones, sin embargo se requiere hidrógeno a presiones altas y así el gas debe ser recomprimido. El costo de recompresión varía dependiendo de la situación, y esto aumenta el costo y hará la diferencia en si una membrana es económicamente atractiva con respecto a una separación convencional que no tiene una pérdida de presión. Los métodos que difieren al ser considerados para la depreciación y costo de reemplazo de membrana es de acuerdo a la situación.

## VII.2. ECONOMÍA DE LA MEMBRANA: SEPARACIÓN DE AIRE.

Aunque ésta no es la aplicación más reciente de las membranas de separación de gas, se ha vuelto uno de los más utilizados en los años recientes.

La nueva tecnología de la membrana ha derrumbado el costo de separación de aire a los niveles donde puede ser competitivo en algunas aplicaciones como son los gases producidos criógenicamente. La disponibilidad de nitrógeno barato también está creando algunos mercados donde los gases menos caros se encuentran con una buena utilidad.

En la actualidad, la mayoría de las aplicaciones de las membranas es para la producción de nitrógeno. Esto es a partir del aire principalmente debido a las limitaciones de las membranas. Las membranas actuales tienen una selectividad relativamente baja para estos dos gases y esto afecta la eficacia en la obtención del oxígeno.

Las membranas comerciales tienen selectividades que va de 3.5 a 5.5 ( $O_2/N_2$ ) que inicialmente implica baja recuperación y limita la purificación de oxígeno en 30-45%, puede producirse nitrógeno económicamente con una pureza de 99.5% (en realidad, el flujo de nitrógeno contiene niveles de argón y otros gases inertes). La producción del nitrógeno de pureza más alta es relativamente caro.

Las membranas son muy eficaces para nitrógeno que se produce en un rango de 95-98% de pureza.

El diseño de proceso de membrana para la separación de aire generalmente consiste en una membrana de una sola-fase. En este caso, el gas de alimentación es esencialmente (aire).

### VII.3. PRODUCCIÓN DE NITRÓGENO.

La producción de nitrógeno vía membranas está creciendo rápidamente, esto tiene aplicación en el almacenamiento y embarque de líquidos inflamables y frutas frescas y verduras. Las membranas deben competir con la producción criogenica. Cada fuente de gas tiene su propios beneficios y sus limites económicos.

En general, la eficacia actual de la utilización de las membranas es más atractiva en volúmenes bajos. Monsanto preparó una apreciación global de donde las membranas compiten para esta aplicación, Monsanto publicó algunos cálculos de comparación de costos recientemente en el sistema de separación de aire. Una compañía de polvo metálico estaba usando nitrógeno líquido. El costo del nitrógeno líquido era \$40 por pies cúbicos normales (CSCF) ( $1\text{CSCF} = 3\text{m}^3$ ), y la renta del tanque es de \$370/mensuales. La mensualidad requerida de nitrógeno es de 286 pies cúbicos estándar (SCF)( $8589\text{m}^3$ ). Esto produce un costo total de 0.53 por (CSCF) de nitrógeno. Usando un sistema que utiliza membranas se produce el mismo volumen del nitrógeno con 99% (1% de oxígeno). Asumiendo un costo de poder de 0.07/KWh, el uso de la membrana proporciona nitrógeno a un costo de 0.26 por CSCF. Esto representa más de un 50% en la economía por encima de nitrógeno líquido entregado.

Este ejemplo muestra una clara ventaja del costo por nitrógeno de membrana- producido a los 550 SCF por hora (SCFH)(16.5 m<sup>3</sup>/h). Los requisitos de nitrógeno de volumen más bajos beneficiarían el uso de la membrana. Pero 100,000 SCF (3000 m<sup>3</sup>) de nitrógeno costaría aproximadamente 50% más por pie cúbico mientras que a los 50,000 SCF (1,500 m<sup>3</sup>) el nivel elevaría el costo a casi 150%. [4]

#### VII.4 TIPO DE MEMBRANAS ORGÁNICAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES.

Otros polímeros orgánicos de membranas estudiados en la actualidad para la separación de gases es el caucho de silicón. Este material tiene la permeabilidad de gas más alta de las películas poliméricas. Esto ha sido de gran atención y se puede considerar como un descubrimiento artificial, desde que separa al dióxido de carbono más rápido que el oxígeno. La tabla 5.1 presenta la permeabilidad de gas para los polímeros representativos. Esta tabla muestra el grado de separación por la que puede lograrse el mecanismo de solución- difusión. [7]

TABLA.7.1 CONSTANTE DE PERMEABILIDAD DE GAS DE POLÍMEROS  
 COMPUESTOS A 25 °C.

Constante de Permeabilidad de gas  
 (Incc(STP).mm/Cm<sup>2</sup>. Sec.cmHgX 10<sup>10</sup>).

Polímeros	Hidrógeno	Helio	Nitrógeno	Oxígeno	Dióxido de carbono
Hule Natural	500	308	84	230	1,330
Polibutadieno	420		64.5	19,401	1,380
Policloropreno	136	45	11.8	1.2	250
Polivinilcloruro	36		0.4	0.05	10.2
Polivinilideno Cloruro	.076	3.7	0.01	55	0.29
Polietileno(0.9 32g/ml)	86	74	11.7	265	265
Etilcelulosa	32	260	84	59	430
Fluorinato de etileno-propileno copolímero.	140	400	21.5	0.3	17
Politereftalato de etileno	6	11	0.05	6,000	1
Hule de silicón		2,530	2,000	28	28,000
Clorisulfanato de polietileno	142	95	11.6	60	208
Acetato de celulosa de butirato	210	140	16	0.38	310
Poliáamida	10		0.2		1.6

[7].

Una amplia variedad de materiales de membranas (orgánicos contra inorgánicos) o estructuras (porosas contra no porosas) tienen una utilidad potencial para la separación de gases, los materiales de las membranas típicamente tienen grandes efectos en los transportes de las propiedades de las membranas que se usan para, la ultrafiltración o microfiltración. Generalmente los mecanismos de flujo en los poros ofrecen insuficientemente selectividad para separar gases como  $O_2$  y  $N_2$  que tiene una diferencia solamente del 13% en masa molecular y del 7% en diámetro molecular. La solubilidad del gas en sólidos inorgánicos, semejantes a metales o cerámicos es usualmente pequeña debido a la naturaleza y resistencia de cadenas en estos materiales. Para líquidos, la solubilidad es alta pero la difusión no es muy selectiva.

Así, los polímeros surgen como nuevos materiales con información acumulada durante años de estudios de la solubilidad y la difusión de gases en polímeros.

Este contraste, es mucho menor la solubilidad o difusión del gas en otros tipos de sólidos. Considerando la permeabilidad intrínseca como una característica de polímeros estos son una variedad extensa, donde el oxígeno de acuerdo con su coeficiente de permeabilidad, puede ser separado de acuerdo con la permselectividad de los polímeros utilizados.[15]

## CAPÍTULO VIII

## SELECCIÓN DE UN SISTEMA DE EMISIÓN.

## VIII.1. RECUPERACIÓN Y SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO.

El uso de membranas para la recuperación de hidrógeno se ha extendido también para el amoníaco e industrias de refinería, y en menor grado, a la industria petroquímica. La mayoría de las membranas tienen una aplicación en proporción con las técnicas más baratas para recuperar el hidrógeno del flujo de agua gaseosa. En muchos casos el hidrógeno en estos flujos es exageradamente caro. Esta área dio una excelente oportunidad de la entrada a las membranas porque tenía un costo eficaz y había riesgo pequeño de uso.

La membrana se agregó para mejorar la eficacia y podría justificarse su uso fácilmente con un análisis simple de reembolso.

Las membranas compiten con los procesos criogénicos, catalizadores y la adsorción del balance de presión que se procesa para la separación del hidrógeno.

La purificación del catalizador quita impurezas de los flujos de gas reaccionando con la impureza para formar otro compuesto más fácil que la impureza original o tolerable en el gas del producto. Hay una variedad de procesos que pueden ser reemplazados por esta propuesta.

Purga del gas de amoníaco. El amoníaco es un producto que típicamente reacciona con el hidrógeno y nitrógeno a presión alta y temperatura, con un catalizador. La entrada de alimentación de hidrógeno es producido por vapor que es reformado por el gas natural y se proporciona nitrógeno del aire.

La conversión al amoníaco es incompleta y por consiguiente, la purga de gas continua, se mantiene para guardar niveles de estos que contienen hidrógeno, pero la separación es considerada cara por los procesos tradicionales.

Se ha demostrado que las membranas proporcionan una separación rentable que los consumos de energía son económicos y de una capacidad eficaz.

Unas 1000 toneladas por día (tpd)(907200Kg/día) en la planta de Misssissippi instaló membranas para la recuperación de hidrogeno e informó de un aumento de capacidad de 50 tpd (45360 Kg/día) un 5% de aumento. A las 200/ton (200/907.2 Kg).

Los limpiadores de amoníaco colocados delante de la unidad de la membrana, recuperan 200000/ año de amoníaco adicional. El gas proveniente de la purga es utilizado como combustible de la planta. La pérdida de hidrógeno de la purga requiere una mezcla con gas natural y así el verdadero ahorro incrementa el valor de hidrógeno como una entrada en la alimentación, contra el valor como un combustible. Esta gran diferencia justifica el paso de la recuperación.

La figura 8.1 ilustra un proceso de la membrana simple para esta aplicación. Es importante anotar que el hidrógeno se recupera con presión baja en el flujo a la entrada del flujo.



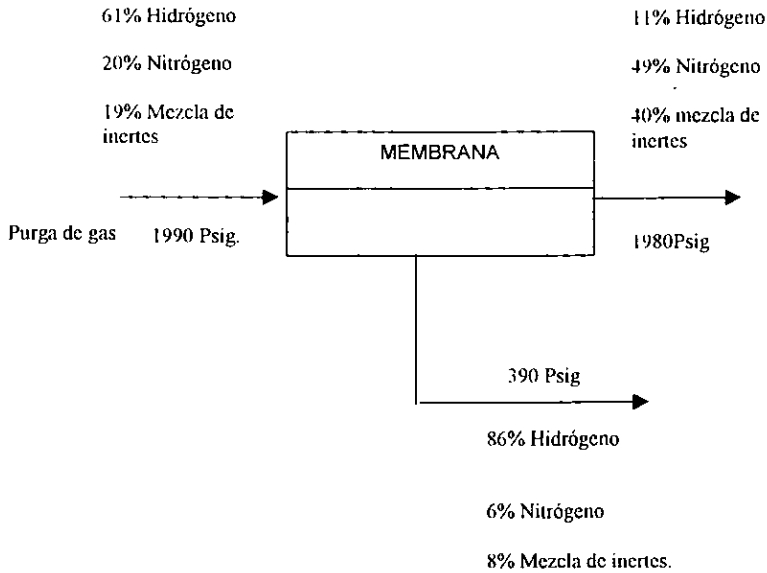


Figura 8.1 Ilustra un Proceso de membrana simple de la recuperación de Hidrógeno a través de la purga de gas de amoníaco. [4]

Este flujo debe ser recompresado para el proceso. El costo de recompresión puede ser minimizado elevando la presión de entrada. Como la presión de entrada aumenta, la calidad y cantidad del flujo de entrada disminuye y los requisitos de área de la membrana aumentan pero la recuperación se mantiene. Esto es ilustrado en la figura 8.2 ante el costo de condensación se tiene en cuenta la opción final de la presión entrada lo que es una cuestión de optimización económica.

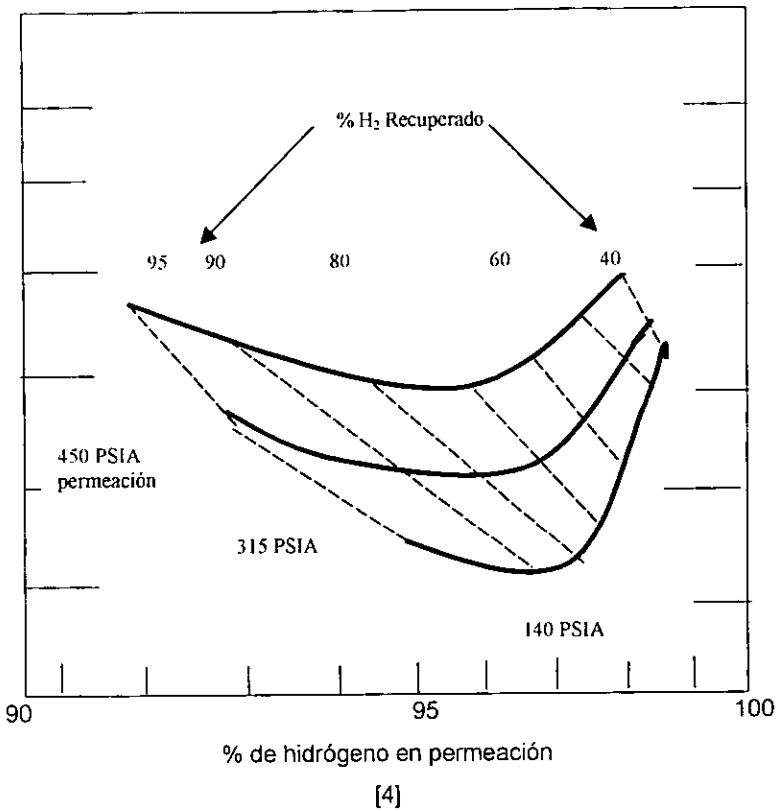


FIGURA 8.2

Una segunda opción empleada normalmente es organizar el sistema de membrana para proporcionar dos diferentes flujos de entradas a 2 presiones diferentes, como la figura 8.3 el gas en la fase de condensación. Este es el proceso usado en una planta de Louisiana, con lo que se logró un aumento de la producción del 4%.

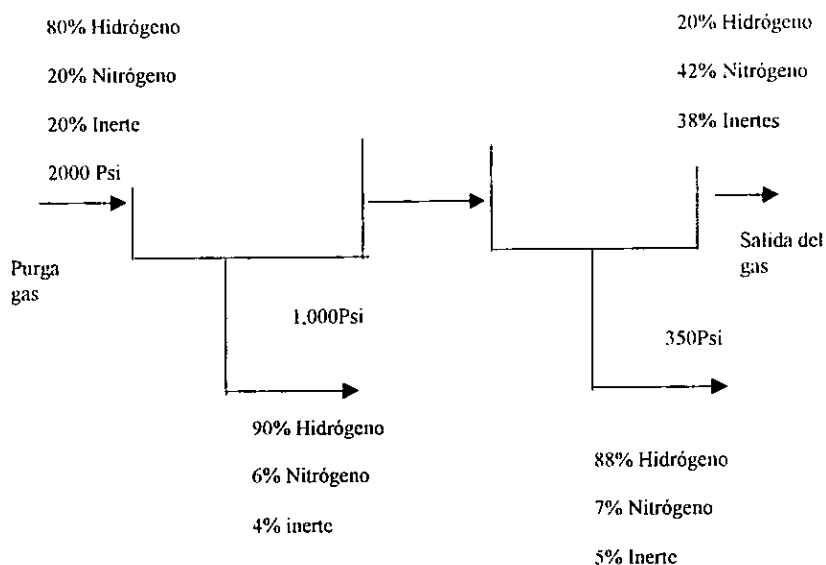


Figura 8.3 Sistema de membranas en 2 etapas para recuperación de hidrógeno promedio del gas de la corriente de purga de amoníaco.[4]

Se realizó en 1983 una comparación económica de membrana y la separación criogénica.

El precio de la membrana ha disminuido desde ese tiempo pero la comparación todavía es marginalmente favorable para la separación de membranas. El proceso de la separación comprende unos 15 millones de pies cúbicos al día estándar (MMSCFD)(1MSCFD-30000m<sup>3</sup>/día) pies estándar conteniendo 60.8% de hidrógeno, 20% de nitrógeno y 19.2% inertes. Las recuperaciones de hidrógeno purificado para ambos procesos son comparables (aproximadamente 95 y 90% respectivamente). La unidad de la membrana operó en 2 fases para minimizar el costo de recompresión.

Los costos importantes para las 2 opciones eran casi idénticos aproximadamente 135 millones. Pero los adelantos actuales en membranas tienen que llevar quizás a costos más bajos. Las membranas tienen la ventaja agregada de simplicidad de costos (de la mayoría del mantenimiento más bajo en partes en movimiento) operaciones a temperaturas ambiente, bajo peso y espacio.[4]

## VIII.2. TECNOLOGÍA DE CONTROL DE EMISIONES CONTAMINANTES.

La tecnología de control de emisiones contaminantes a la atmósfera se ha desarrollado y difundido ampliamente en las últimas dos décadas. En la actualidad, Prácticamente no existe ningún tipo de contaminante de origen industrial que no pueda ser removido.

Las estrategias industriales de reducción de emisiones contaminantes se centran en los siguientes pasos consecutivos:

1. Mejoramiento o cambio de combustible y materias primas
2. Optimización de los procesos de combustión.
3. Instalación de equipos de combustión y producción de baja emisión de contaminantes.
4. Instalación de equipos de control de partículas, gases de emisión y emisiones evaporativas.

TABLA 8.1 ESTRATEGÍAS GENERALES DE CONTROL PARA LAS EMISIONES DE SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> Y PARTÍCULAS.

CATEGORÍA	TECNOLOGÍA	REDUCCIÓN DE SO <sub>x</sub>	REDUCCIÓN DE NO <sub>x</sub>	IMPACTO SOBRE PART	APLICABILIDAD
Tratamiento de gases de Emisión y Emisiones Evaporativas	1. Remoción de polvos:				
	-Precipitador electrostático	-	-	Reduce más del 90%	Mediana
	-filtro de mangas.	-	-	Reduce más del 90%	Alta
	-lavador de gases.	90% usando absorbente	-	Reduce más del 90%	Alta
	Centrifugación.	-	-	Reduce más del 90%	Pequeña a media
	-fuerza inercial tipo louver	-	-	70%-80% para <15µm	Alta
	tipo multibafles	-	-	70%-80% para <5µm	Alta
	-gravedad	-	-	50% para <50µm	Alta
	2. desulfuración	más de 90%	-	más de 50%	Alta
	3 denitrificación	-	más de 90%	-	Mediana
4. Tratamiento integral de los gases de combustión	más de 90%	más de 90%	más de 90%	Mediana	
Otros	1. Reubicación	Mediana	Mediana	Mediana reducción	Alta
	2. Abastecimiento remoto de calor	**	**	**	Pequeña a mediana
	3. Chimeneas más elevadas	***	***	***	Alta

- \* Los efectos en el sitio de localización son grandes, pero se tienen que tomar en cuenta los altos costos y un sitio adecuado para la nueva localización. \*\* se ahorra energía debido al efecto de concentrar fuentes directas, pero se requieren de equipos de control en la fuente abastecedora de calor.

\*\*\* Las concentraciones a nivel del suelo disminuyen, pero las emisiones siguen siendo las mismas.

La contaminación es la alteración de este equilibrio al encontrarse sustancias extrañas, gases y sólidos en la atmósfera y en el agua. Estas concentraciones son provocadas por el hombre a través de procesos industriales, combustiones, desechos industriales, de automotores y están en función de la cantidad emitida por estos medios, así como las condiciones meteorológicas locales.

El gobierno mexicano y el pueblo como todo está seriamente conscientes del problema de la contaminación y han tomado acciones específicas en el pasado.

Sin embargo, la crisis nacional económica ha obligado a adoptar un programa de estabilización para detener la inflación, restringiendo los fondos para atacar el problema de la contaminación.

Las instituciones que se encuentra involucradas son las siguientes:

SEDESOL

Departamento del Distrito Federal

Gobierno del Estado de México

PEMEX

Las Organizaciones Sociales, el sector público y la población en general.

Un esquema de las distribuciones que son relevantes para la gestión de la calidad del aire en la ciudad de México, de acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección Ambiental (LGEEPA).

Las normas de calidad del aire establecen los límites de las concentraciones de los contaminantes a no excederse en el aire, con fines de protección de la salud de las personas.

TABLA 8.2 VALORES NORMADOS PARA LOS CONTAMINANTES

VALORES			
		EXPOSICIÓN AGUDA	EXPOSICIÓN CRÓNICA
Contaminante	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Ozono (O <sub>3</sub> )	0.11 ppm (1 hora)	1 vez cada 3 años	---
Bióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	0.13 ppm (24 horas)	1 vez al año	0.03 ppm (promedio aritmético anual)
Bióxido de Nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	0.21 ppm (1 Hora)	1 vez al año	---
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm (8 horas)	1 vez al año	---
Partículas suspendidas totales (PST)	260 µg/m <sup>3</sup> (24 horas)	1 vez al año	75 µg/m <sup>3</sup> (promedio aritmético anual)
Partículas fracción respirable (PM10)	150 µg/m <sup>3</sup> (24 horas)	1 vez al año	50 µg/m <sup>3</sup> (promedio aritmético anual)
Plomo (Pb)	---	---	1.5 µg/m <sup>3</sup> (promedio aritmético 3 meses)

## CAPÍTULO IX

## ALTERNATIVAS DE CONTROL MEDIANTE EL USO DE MEMBRANAS.

Numerosas técnicas físicas y químicas están disponibles, para la preparación de membranas, y se han desarrollado varios métodos para lograr capas superficiales delgadas en membranas soportadas. El método depende generalmente del tipo de polímero y la morfología de la membrana requerida.

## IX.1. PROCESO DE INMERSIÓN DE FASE.

Un polímero en solución o fusión, es el material de arranque de este proceso, y de manera muy simple, esta fase de fluido se transforma a la fase sólida (membrana) por diferentes maneras.

El proceso básico de precipitación de la inmersión es ilustrada por el diagrama de fase, de un sistema ternario (Fig. 9.1). En la región de una fase el polímero es estable en el solvente. En el espacio de transición, la solución del polímero se comporta termodinámicamente inestable, el sol del polímero se transforma a gel del polímero se forma una región sólida del polímero en dos-fases y el fluido se forma.

Finalmente, con la pérdida de solvente, la morfología de la membrana se precipita. La mayoría de la membranas se forman por esta técnica de inmersión, incluso la polisulfona o poliacrilonitrilo son utilizados en microfiltración, ultrafiltración, o como material de apoyo.



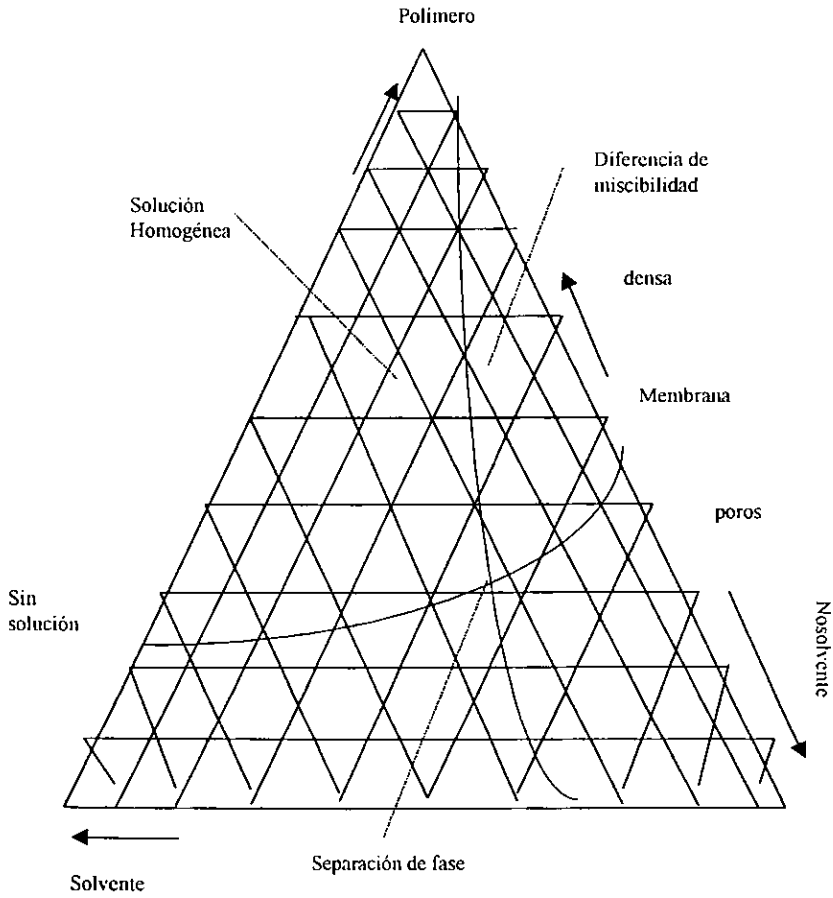


Figura 9.1 Diagrama del modelo de fases, formación de membranas para fases de inversión de polímeros en solución. [7]

En ocasiones se usa un postratamiento, por ejemplo templar si es necesario para las membranas de osmosis inversa hechas de acetato de celulosa. Otras técnicas por inmersión de fase, usan una solución de polímero como la solución modeladora, que incluye precipitación por evaporación controlada de solventes volátiles.

Una técnica típica de formación de la membrana es precipitación térmica de un polímero fundido. Los ejemplos de este método incluyen membranas de huecos fibrosos de polipropileno o poliamidas.

También es posible, una combinación de procesos físicos de inmersión de fase con una reacción química. El proceso viscoso de una solución de celulosa en hidróxido de sodio es precipitado por un ácido y saponificado a celulosa regenerada.

Por lo general la mayoría de las membranas son producidas por inmersión de fases en solución de polímeros a través de un proceso húmedo. Procesos de extrucción en seco y el punto de fusión permiten, producción mayor y por consiguiente es más factible que los procesos húmedos.

Sin embargo, el proceso húmedo puede usarse para lograr una morfología muy diferente de las membranas, membranas lisas, huecas, o capsulares.

La fabricación de membranas de fibras porosas requiere soluciones de polímeros con viscosidad más alta, que el de las membranas lisas en ausencia de un soporte.

La cápsula es una configuración especial de la membrana. Es formada por inyección de gotas en un baño de coagulación. El proceso de inversión de fase incluye muchos parámetros con una influencia en la coagulación, y por consiguiente, en la morfología de la membrana. Las características de las membranas formadas pueden ser alteradas por la composición de la solución del polímero, el baño de la coagulación, aditivos, tiempo de contacto, temperatura, tensión y las diferentes condiciones del pos-tratamiento.

Las aplicaciones más importantes de separación de gas por membranas son la separación para el enriquecimiento del nitrógeno o la producción del oxígeno, la separación del hidrógeno/nitrógeno en la planta de amoniaco, la separación del monóxido de hidrógeno/carbón, y la separación del dióxido de carbono/metano en la purificación del gas natural.[7]

El proceso de inmersión, es el proceso más utilizado para la formación física de la membrana ya que se aprovecha el control de las propiedades de la solución para controlar las propiedades de la membrana.

El substrato es lentamente sumergido, a una velocidad baja (mm/min), en un recipiente que contiene la solución o sol. La formación de un menisco al entrar en contacto entre los dos, muestra un comportamiento de acuerdo a las propiedades de la solución como son: la viscosidad, la capilaridad y la tensión superficial. La buena adhesión de las membranas sobre un substrato cuidadosamente lavado.

Dos son los factores que determinan el espesor de la membrana, son la velocidad de extracción del substrato de la solución y el tiempo de inmersión, además de las propiedades de la solución como concentración, viscosidad, tensión superficial y presión de vapor.

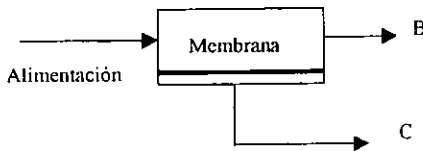
También influye en la formación de la membrana la humedad relativa y la velocidad del aire del área donde se desarrolla el proceso, Así como en ciertas forma influye sobre la uniformidad de la membrana, el escurrimiento del exceso de liquido por la fuerza de atracción de las moléculas de la solución. Dicho escurrimiento esta también relacionado con la velocidad de extracción. La extracción se debe hacer a una velocidad constante y muy baja (mm/min) para lo que se utiliza motores y aparatos especiales, la membrana se solidifica rápidamente con la evaporación del disolvente.

Una variación del proceso de inmersión, es el drenado, en este caso el substrato permanece fijo y el líquido es vertido del recipiente que lo contiene sobre él. Algunos de los parámetros de la mecánica de fluidos que cambia en el ángulo de inclinación del substrato y la velocidad del drenado, la cual varía de acuerdo a las propiedades de la solución, en este caso la membrana solo se forma en un solo lado del substrato. Este proceso se ilustra en la figura 2.4 (ver II.2)

IX.2. DISEÑO DE PROCESOS DE MEMBRANAS.

La economía de la membrana puede afectar significativamente el diseño del proceso. Para muchas aplicaciones, una membrana de una sola fase es la más adecuada, ya que proporciona una inversión baja. El tamaño del proceso así como el valor de los componentes separados, justifica económicamente que los diseños sean más complejos.

El funcionamiento de membranas de una sola-fase, basado en un proceso de membranas de una sola-fase se muestra en Figura 9.1



Composición(mol %)	A	B	C
CH <sub>4</sub>	93	98	63.4
CO <sub>2</sub>	7.0	2.0	36.6
Flujo estimado(MMSCFD)	20.0	17.11	2.89
Presión(Psig)	850	835	10.

Metano recuperado=90.2%

FIGURA 9.1

[4]

Este ejemplo se basa en la obtención del dióxido de carbono del gas natural (metano).

Para el caso de los dos componentes de gas natural alimentado en la corriente (90% CH<sub>4</sub>, 10% CO<sub>2</sub>), el gas del producto es de 97% y el metano en la corriente del residuo de alta presión. Se muestran los requisitos de la membrana y la recuperación del metano como una función de presión de alimentación (caso A), presión que se introduce (caso B), flujo proporcionado (caso C) y pureza de los residuos (caso D).

Pueden hacerse algunas generalizaciones para un proceso de membrana de una sola-fase:

- 1.- Los aumentos de pureza de la corriente de residuos con un diferencial de presión creciente y requisitos del área de la membrana que es reducida.
- 2.- Presiones diferenciales que no solo se definen la acción de la membrana.
- 3.- La proporción de impacto a la alimentación de flujo y la pureza de los productos tienen relativamente pequeños residuos. Impacto en la proporción de flujo para la permeación total.

Los flujos de alimentación más altos reducen la pureza de los residuos pero su recuperación aumenta.

- 4.- Aumentando el área de la membrana se obtienen más puros los residuos; disminuyendo el área de la membrana resulta que penetran más poros.

El último punto nos muestra en general que los procesos de membrana de una sola-fase tiene una eficacia de un 100% de pureza.[4]

Se pueden preparar membranas de casi cada material disponible. En larga escala de producción, se usan termoplásticos comerciales y celulosos principalmente. Pueden ser adaptados polímeros para aplicaciones específicas, pero hasta mitad de los años ochenta solo se desarrolló un polímero como resultado de una necesidad específica por una membrana ciertamente permselectiva, por ejemplo los monómeros de perfluorinato (nailon) y copolímeros de Policarbonato para la hemodiálisis.

El proceso de la selección de materiales para la construcción de membranas requiere una comprensión completa de la relación de la estructura-propiedad que afecta especialmente el transporte de masa. Hasta el momento la mayoría de las membranas permselectivas se han preparado a través de un proceso empírico de ensayo y error. Por consiguiente, membranas poliméricas han sido empleadas eficazmente a nivel molecular, el conocimiento fundamental está solo limitado a la formación y el funcionamiento de una membrana. Las dificultades acerca del proceso de selección de materiales son frecuentes debido a la naturaleza de los polímeros en fase amorfa.

En membranas de polímeros densos, el transporte de masa solo ocurre en la fase amorfa, donde la solubilidad y la movilidad de la especie que atraviesa, depende del arreglo de la cadena del polímero y de la temperatura de transición vítrea. En la misma rama los polímeros semicristalinos son considerados a menudo un material heterogéneo porque la naturaleza de la difusión molecular varía dentro de las interfaces amorfo-cristalino.

La interacción de las especies se difunden con los grupos funcionales o parte del polímero de cadena larga depende de la distribución de estos grupos en fase amorfa. Por otra parte materiales que se ven como homogéneos, serían considerado como heterogéneos cuando son analizados por medio de sendas de difusión. Por ejemplo, la agregación de los grupos iónicos en membranas de monómeros como nafion es eficiente en el transporte de masa.

## CONCLUSIONES

Como se mencionó al inicio de esta tesis, este estudio permite tener una visión general acerca de los beneficios en el uso de las membranas inorgánicas sobre las orgánicas, ya que las inorgánicas tienen mayor estabilidad térmica y química.

Los procesos de membranas requieren menor consumo de energía y capital en comparación con otros métodos convencional de separación como son la destilación, absorción y extracción. Esto ha generado que en procesos industriales de filtración, purificación de agua y separación de gases, el uso de membranas haya crecido en los últimos 20 años.

Las membranas tienen aplicaciones en procesos de separación de gases y líquidos y se podría incrementar su uso si se realiza investigación sobre nuevos materiales, con mejor selectividad y estabilidad térmica y química de los existentes.

Las investigaciones en materiales inorgánicos así como en óxidos metálicos porosos, sintetizados a partir del proceso Sol-Gel, son áreas de investigación en las cuales un Ingeniero Químico puede desarrollarse para así ofrecer alternativas de solución, a los retos que ofrece la industria química nacional.

## BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. Jacqueline I.Kroschwitz. "Polymers Biomaterials and Medical applications". Encyclopedia reprint series. Editorial John Wiley & sons, Inc. 1989. Pag 276-346
- [2]. Robert H. Perry. Cecil h Chilton. " Biblioteca del Ingeniero Químico". Editorial McGraw-Hill, quinta edición 1986. Vol. 4 , pag 17-38-17-54.
- [3]. Luis Felipe del Castillo. "El fenómeno mágico de la ósmosis". Editorial SEP CFE(Secretaria de Educación Publica Y el Fondo de Cultura Económica). Segunda edición 1997, Pag 78-84.
- [4]. Robert W. Spillman, W.r. Grace & Co. " Economics of Gas Separation Membranes" Chemical Engineering Progress. January 1989. Pag 41-62.
- [5] S.Lowell and Joan. E. Shields. "Powder surface area and porosity". Third edition. Ed Champman & Hell. Pag 48.
- [6]. Quantachrome corporation. Autosorb 1 gas sorption system. Manual. Pag II-5.
- [7]. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology Plastics, Resins, Rubbers, Fibers" Vol 3 Pag 4074-4088
- [8] = [7] Vol 3 Pag 620-638.
- [9]. Alvin B. Stiles. " Catalyst, Supports and Supported Catalysts." Theoretical and Applied Concepts. Pag 11-55.
- [10]. Morales M.J.G. "Producción y caracterización de películas delgadas de nitruro de boro". Tesis UNAM México. Pag 47-63.



- [11]. C. Jeffrey Brinker/George W.Scherer. "Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel Processing" Ed Academic press, inc. 1990. Pag 1-64.
- [12]. C.Jeffrey Brinker/ David E. Clark/Donald R. Ulrich. " Better Ceramics Twrough Chemistry II. Material research society symposium proceedings. Vol 73 pag 658-665.
- [13]. Bermúdez Polonio J. "Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X" colección Exedra Alhambra S.A. Madrid 1967 Pag 24-35.
- [14]. Ramesh R.Bhave. "Inorganic Membranes Synthesis, characteristics and applications" Ed Van Nostrand Reinhold 1991 Pag
- [15]. Robert Jan Reinier Uhlhom. " Ceramic Membranes for Gas Separation(Synthesis and Transport Properties). Amsterdam 1963, Pag 1-7.
- [16]. D.R.Pauñ,Yurip. Yampolskii." Polymeric Gas Separation Membranes". CRC Press, 1994, Pag 2-15.
- [17]. Edwing.G.W: "Método instrumental de Análisis químico (cap. 2 introducción a los métodos ópticos) Ed. McGraw-Hill 1979.
- [18]. E.M.Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie. "Phase Diagrams for Ceramists" Edited and Rublished by The American Ceramic Society, Inc. 1964, Pag 121, Fig 313.
- [19]. D.W. Schaefer and K.D. Keefer, "Fractal Aspects of Ceramic Synthesis", in: Better ceramic Through Chemistry II, Materials Research Society Symposia, Proceedings, Vol 73, MRS, Pittsburgh, Ed. C.J. Brinker, D. E. Clark and D.R. Ulrich, (1986), Pag. 277-288.

- [20] A. Harrison, "Fractals in Chemistry", (Oxford University press, 1995). Pag 26-31.
- [21] H. Morikawa, T. Osuka, F. Marumo, A. Yasumoru, M. Yamane and M. Momura, "Changes in Ti coordination number during Pyrolysis of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> gel. Section II. Structure.", Journal of Non- Crystalline Solids, Vol 82 (1986) Pag 97-102.
- [22] Juan Méndez Vivar "Aplicaciones industriales de las membranas", UAMI Depto de Química. Contactos, 14 (1996) Pag 14-19.
- [23] Masashi Asaeda and Lounge Dinhi Du." Separation of alcohol/water gaseous mixtures by thin ceramic membrane". Journal of chemical engineering of japan. Vol 19 No1 1986. Pag 72-77.
- [24] Renate de Vos. "High-Selectivity, High- Flux sílica membrane for gas separation". Print partners, Ipskamp, EnsThe Netherlands. 1998 Pag 22-26.