
Permeabilidad de gases en membranas de zeolita ZSM-5

Gases permeability un ZSM-5 membranes

A. García-Abuín¹, D. Gómez-Díaz^{1*}, A. B. López², J. M. Navaza¹

¹Departamento de Ingeniería Química – ETSE. Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela. ²Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Paraje Las Lagunillas s/n, 23071, Universidad de Jaén, Jaén.

Gases membrane permeable of zeolite ZSM-5

Permeabilitat de gasos en membranes de zeolita ZSM-5

Recibido: 14 de mayo de 2012; revisado: 5 de diciembre de 2012; aceptado: 13 de diciembre de 2012

RESUMEN

El trabajo incluido en el presente artículo tiene como objetivo analizar la influencia de la deposición de zeolita ZSM-5 en un tubo de alúmina sobre la velocidad de transferencia de materia de distintos gases con el fin de analizar la capacidad de separación. Se ha evaluado la influencia de la presencia de zeolita, así como del caudal de gas alimentado y la temperatura a la que se desarrolla el proceso de separación.

Palabras clave: membrana, gases, separación, zeolita.

SUMMARY

The aim of the work included in present manuscript tries to analyze the influence of zeolite ZSM-5 coated on a alumina tube over the mass transfer rate of different gases and then evaluate its possibility for gas separation. The influence of the presence of zeolite ZSM-5, gas flow-rate fed to contactor and temperature upon mass transfer process has been analyzed.

Keywords: membrane, gases, separation, zeolite

RESUM

L'objectiu del treball inclòs en aquest article és analitzar la influència de la deposició de zeolita ZSM-5 en un tub d'alúmina sobre la velocitat de transferència de matèria de diferents gasos per tal d'analitzar la capacitat de separació. S'ha avaluat la influència de la presència de zeolita, així com del cabal de gas alimentat i la temperatura a la qual es desenvolupa el procés de separació.

Paraules clau: membrana, gasos, separació, zeolita.

*Autor para la correspondencia: diego.gomez@usc.es

INTRODUCCIÓN

La separación o purificación de corrientes gaseosas tanto para el tratamiento final de estas corrientes como para su posterior uso en otras partes de un proceso es una operación ampliamente utilizada en la industria química. Algunos ejemplos de estos procesos son la separación de aire en oxígeno y nitrógeno o la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de salida de distintos equipos. En los últimos tiempos el desarrollo y mejora de los equipos de separación basados en membranas ha incorporado esta tecnología para la separación de gases⁽¹⁻³⁾ consiguiendo mejorar sobre los procesos convencionales, tales como un menor coste tanto de capital como de operación, reduciendo los costes energéticos necesarios generalmente para la regeneración de fases sólidas o líquidas empleadas para la separación.

La separación mediante el uso de membranas se puede definir de manera sencilla como la separación mediante una interfase entre dos fases (gaseosas o líquidas). Como se comentó anteriormente, el uso y el desarrollo de membranas para su uso en procesos de separación ha crecido rápidamente en los últimos 20 años y actualmente tienen un amplio uso en procesos tales como la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa o diálisis⁽⁴⁾. También en el caso de la separación de mezclas gaseosas, las membranas han sido utilizadas empleando la distinta capacidad de difusión de los compuestos a través de la fase sólida. Generalmente el tipo de membranas usadas para la separación de gases suele ser o las membranas porosas inorgánicas, o las densas de tipo polimérico.

La separación de gases mediante el uso de membranas puede ser un proceso controlado por la diferencia de presiones entre las dos cámaras, o bien basada en la diferencia de concentraciones y la diferencia de difusión a través de la membrana. En el presente artículo se ha optado por el uso de una zeolita con un tamaño de poro adecuado para poder llevar a cabo la separación de gases de un tamaño relativamente grande como pueden ser compuestos orgánicos volátiles de otros de tipo inorgánico, teniendo en cuenta que los de tipo orgánico suelen tener un tamaño mayor que estos último.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de la zeolita

La zeolita empleada en el presente estudios (ZSM-5) ha sido sintetizando siguiendo la metodología recomendada por la asociación IZA (International Zeolite Association)^(5, 6) y que consiste en la preparación en un primer momento de un gel de siembra mediante la disolución en medio acuoso de hidróxido sódico (Sigma-Aldrich) y de hidróxido de tetrapropilamonio (Sigma-Aldrich). A esta disolución acuosa se le añadió la cantidad adecuada de ácido silícico (Sigma-Aldrich) lentamente y bajo agitación intensa. Una vez terminada la adición de ácido silícico, la mezcla resultante fue agitada durante una hora a temperatura ambiente. Posteriormente dicha mezcla fue envejecida en una estufa a 100 °C durante un periodo de 16 horas. El sólido resultante fue empleado posteriormente como gel de siembra en una segunda etapa. En dicha segunda etapa se realizó la disolución de hidróxido sódico y aluminato sódico (Sigma-Aldrich). A esta mezcla se le añadió ácido silícico lentamente y bajo agitación manteniendo la agitación durante una hora a temperatura ambiente. Posteriormente se

adicionó el gel de siembra y se agitó la mezcla final durante una hora más.

El gel preparado fue cristalizado en autoclaves de acero recubiertos por Teflon durante 40 horas a una temperatura de 180 °C en ausencia de agitación. El producto final fue recuperado por filtración y lavado abundantemente con agua destilada.

Síntesis de la membrana

En el caso de la elaboración de las membranas basadas en la zeolita previamente obtenida, el procedimiento ha consistido en la formación del gel y en el recubrimiento con dicho gel de los tubos de alúmina (Pall Exekia – Membralox). A continuación se llevó a cabo la cristalización de la zeolita sobre el tubo y los posteriores tratamientos de lavado, secado y calcinación.

El recubrimiento del soporte tubular se ha realizado según el procedimiento conocido como “slip casting”, el cual consiste en el llenado del tubo cerámico dispuesto en posición vertical, seguido del vaciado del mismo. El disolvente se infiltra rápidamente en la porosidad del soporte y provoca la acumulación de materia en la superficie del mismo. Por lo tanto, los tubos fueron llenados por la parte superior manteniendo el otro extremo cerrado. Posteriormente se vaciaba al cabo de un tiempo determinado (1 minuto en este caso). El procedimiento era llevado a cabo nuevamente pero girando 180° el tubo de alúmina. Este procedimiento se realizó por triplicado. Los extremos de los tubos fueron mantenidos en contacto con el gel de síntesis durante un tiempo elevado para depositar una cantidad adecuada de zeolita que evite el bypass de la corriente gaseosa.

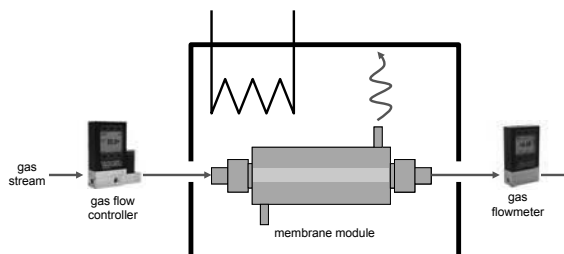


Figura 1. Esquema de la instalación experimental empleada para evaluar la permeabilidad de los distintos gases.

Transferencia a través de la membrana

Los experimentos de permeación de gases a través de membranas fueron llevados a cabo empleando una instalación experimental de la cual se muestra un esquema en la figura 1. Dicha instalación consta de un equipo en el que se instala la membrana previamente sintetizada y en el que se produce la permeación de los distintos gases. El caudal de entrada, así como el de salida (no transferido a través de la membrana) ha sido registrado automáticamente mediante medidores máxicos (Alicat Scientific, modelos MC-5SLMP-D y M-5SLMP-D). Los experimentos han sido llevados a cabo a distintas temperaturas, por lo que se ha introducido el módulo de membrana en el interior de una estufa (Selecta Digiheat). Se han empleado distintos gases de manera individual con el fin de evaluar el comportamiento de cada uno de ellos en el proceso de transferencia de materia a través de la membrana en presencia y ausencia de zeolita ZSM-5.

RESULTADOS Y DICUSIÓN

La figura 2 muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la zeolita sintetizada mediante el proceso previamente descrito en la sección de materiales y métodos. Se ha comparado dicho difractograma con el obtenido por otros investigadores con anterioridad⁽⁷⁾ así como con el patrón mostrado por la IZA⁽⁶⁾. Existe una concordancia total con las señales obtenidas por estos estudios previos, con el difractograma mostrado en la figura 2, por lo que se puede concluir que la síntesis ha sido llevada a cabo de modo satisfactorio.

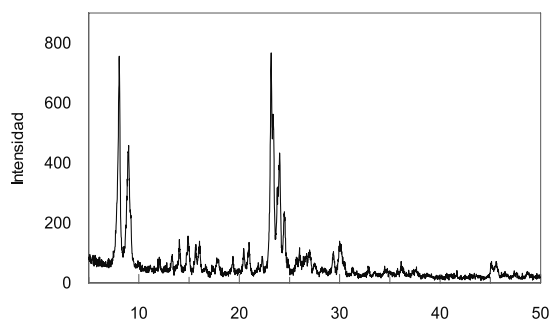


Figure 2. Espectro de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-5 sintetizada en el presente estudio.

La parte principal del presente trabajo han sido los estudios basados en la permeabilidad de distintos gases que se produce en la membrana. Para ello se han empleado como fases gaseosas oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y butano, por separado, variando el caudal de cada uno de ellos y analizando la cantidad que atraviesa la membrana. La cantidad de gas transferida ha sido calculada empleando la ecuación 1.

$$J = \frac{F_e - F_s}{A} \quad (1)$$

donde J es la intensidad de la transferencia de materia, F_e y F_s son los caudales molares de cada gas y A es el área interna en el caso del sistema en presencia de zeolita y el área media logarítmica en el caso del sistema en ausencia de zeolita.

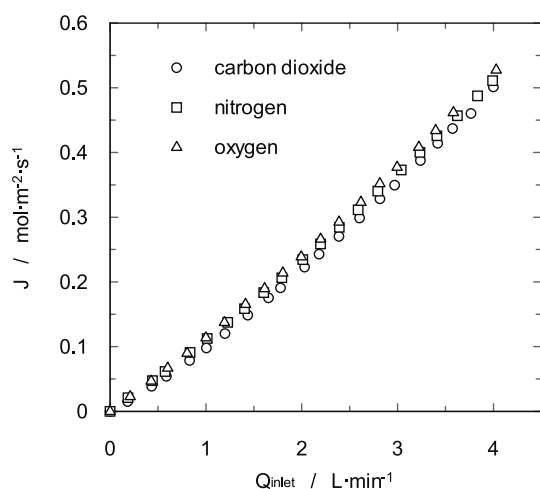


Figure 3. Velocidad de transferencia de materia en el tubo de alúmina a $T = 25$ °C.

Antes de llevar a cabo la deposición de la zeolita ZSM-5 sobre el tubo de alúmina se han llevado a cabo estudios sobre la permeabilidad de los distintos gases causada en el tubo de alúmina. La figura 3 muestra los resultados experimentales en los cuales se observa la influencia del caudal alimentado de cada uno de los gases sobre la velocidad de transferencia de materia. Se observa que a medida que aumenta el caudal alimentado se produce un mayor caudal de permeado en todos los casos. Este comportamiento es esperable teniendo en cuenta por un lado a que el tamaño de poro del tubo de alúmina es elevado ($0.1 \mu\text{m}$), y por otro lado, el tamaño de las moléculas de los compuestos analizados son relativamente parecidos, por lo que no existen diferencias importantes entre los distintos compuestos. En el caso del dióxido de carbono que tiene un tamaño ligeramente superior a los otros gases, si se observa una menor transferencia del gas, aunque las diferencias son muy pequeñas. Más concretamente se observa que el gas que tiene una mayor permeabilidad es el oxígeno, y este comportamiento estaría en desacuerdo según lo esperable en cuanto al tamaño de las moléculas si se atendiese al peso molecular de dichas moléculas. Se observa un efecto prácticamente lineal respecto a la influencia del caudal de gas sobre la transferencia de gases a través de la membrana, lo cual indica que la eficacia de la transferencia tiene un valor relativamente constante, o quizás tiende a disminuir ligeramente a medida que se aumenta el caudal. Estudios previos empleando membranas poliméricas han observado disminuciones superiores de dicha eficiencia que en el caso de este tipo de membranas⁽⁸⁾.

En relación al efecto de la temperatura sobre la permeabilidad de los gases a través de la membrana, en la figura 4 se observa que dicha variable produce un aumento en la velocidad de transferencia de materia a través de la membrana, ya que dicho aumento en la temperatura produce un aumento también en el valor de la difusividad del gas, y teniendo en cuenta la porosidad del tubo de alúmina, esto implica un aumento en la velocidad de transferencia de materia.

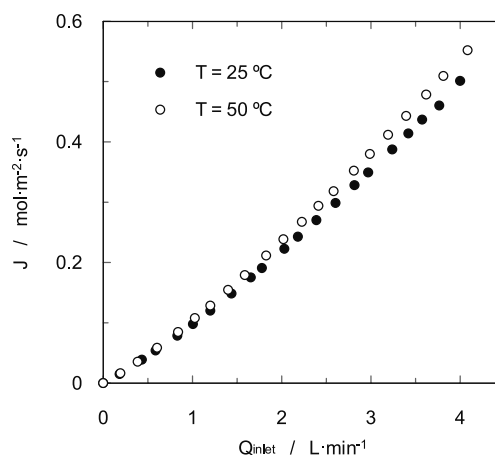


Figure 4. Efecto de la temperatura sobre la transferencia de dióxido de carbono en el tubo de alúmina.

Como ya se ha comentado anteriormente, en el presente estudio se ha modificado el tubo de alúmina, que se ha empleado en los estudios iniciales sobre la transferencia de distintos gases, mediante la deposición de zeolita ZSM-5 en la superficie interna del tubo de alúmina, con el

fin de analizar el efecto de este material con una porosidad mucho menor (ver por ejemplo los resultados mostrados en la figura 5) sobre la permeabilidad de estos gases, con el objetivo de analizar su posible uso en la separación y tratamiento de gases. En la figura 5 se observa el efecto causado por la presencia de zeolita en la membrana sobre la velocidad de transferencia de materia empleando dióxido de carbono y oxígeno. Se observa una importante reducción en la velocidad de transferencia de estos gases a través de la membrana, lo cual indica que se ha aumentado significativamente la resistencia al transporte.

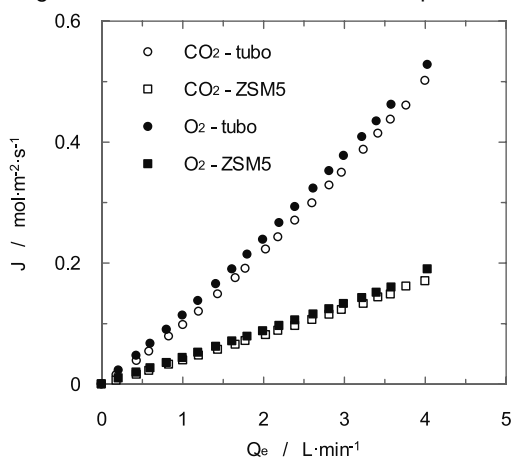


Figura 5. Influencia del caudal, tipo de gas y presencia de zeolita sobre la permeabilidad. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Un comportamiento muy parecido fue observado para los otros gases analizados en el presente estudio, confirmándose el aumento en la resistencia al transporte causado por la presencia de zeolita ZSM-5 en la cara interna del tubo de alúmina. Estos resultados experimentales permiten albergar esperanzas que esta zeolita permita separar de manera eficaz compuestos de mayor tamaño como pueden ser compuestos orgánicos volátiles de otros gases de menor tamaño como pueden ser los empleados en el presente estudio, con el objetivo de poder llevar a cabo una separación inicial y poder tratar los distintos gases contaminantes de una manera relativamente individualizada, sin necesidad de introducir en un equipo (por ejemplo un absorbedor) toda una corriente compleja de gases sin tratar.

En relación a las diferencias en relación a la permeabilidad de los distintos gases, la figura 6 muestra la comparación de los datos obtenidos para distintos gases. El comportamiento observado es similar en el caso del nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono al igual que sucedía anteriormente cuando se empleó el tubo de alúmina sin modificar. Este comportamiento es debido a que, aunque se ha disminuido el tamaño de poro del material que debe atravesar las moléculas, el tamaño de poro de la zeolita sigue siendo superior al correspondiente a las moléculas de estos gases.

En el presente estudio se ha empleado también un gas orgánico (butano) para comparar el comportamiento de dicho compuesto orgánico y analizar la posibilidad del uso de este tipo de membrana para la separación de compuestos orgánicos volátiles de un peso molecular significativamente mayor que los gases inorgánicos previamente analizados. Los datos experimentales obtenidos muestran a primera vista un comportamiento relativamente parecido (en lo que se refiere a la influencia del caudal de gas)

al obtenido para los otros gases (ver figura 7). La comparación entre la velocidad de transferencia de materia a través de la membrana para distintos solutos empleados en el presente estudio se muestra en la figura 7. En dicha figura se observa claramente que el dióxido de carbono tiene una velocidad de transferencia de materia superior al observado para el butano. Por lo tanto, los gases inorgánicos (los cuales tienen un comportamiento semejante) se transfieren a mayor velocidad a través de la membrana que en el caso del butano, como una reducción en dicha velocidad de transferencia de materia alrededor de un 20-25 %. Este comportamiento muestra la mayor dificultad del butano para atravesar la membrana, aunque no consigue separar en un alto grado el compuesto orgánico de los inorgánicos.

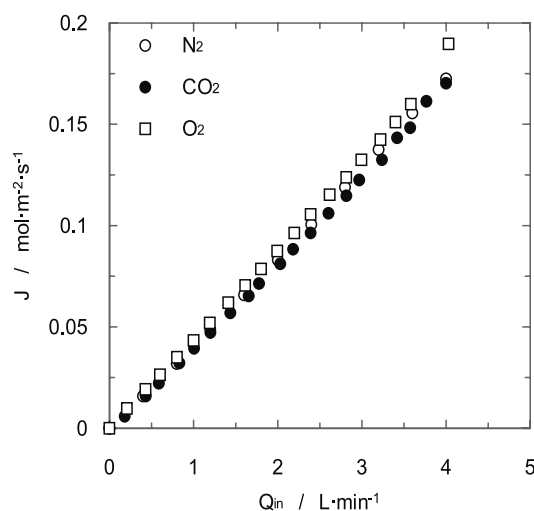


Figura 6. Influencia del tipo de gas sobre la velocidad de transferencia de materia en membranas modificadas con zeolita ZSM-5. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

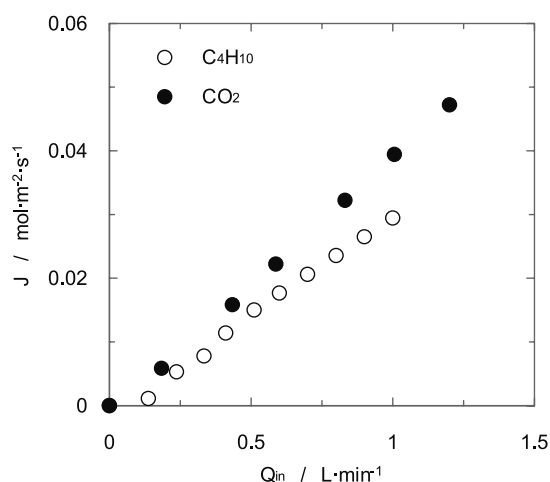


Figura 7. Influencia del caudal de gas y del tipo de gas sobre la velocidad de transferencia de materia empleando la membrana modificada con ZSM-5. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 1. Diámetro cinético de los gases usados en el presente estudio.

N_2	O_2	CO_2	C_4H_{10}
3.64 Å	3.46 Å	3.30 Å	4.30 Å

Teniendo en cuenta los resultados experimentales previamente descritos, se ha tratado de correlacionar los datos de velocidad de transferencia de materia para los distintos gases y para las distintas condiciones de operación, respecto a un parámetro relacionado con el tamaño de las moléculas como es el diámetro cinético. La tabla 1 muestra los valores de los diámetros cinéticos para los gases usados en el presente trabajo de investigación. Al contrario de lo que pudiese parecer, en la tabla 1 se puede observar que el dióxido de carbono es el compuesto que tiene un diámetro cinético menor, mientras que el butano tiene el mayor tamaño en función de este parámetro.

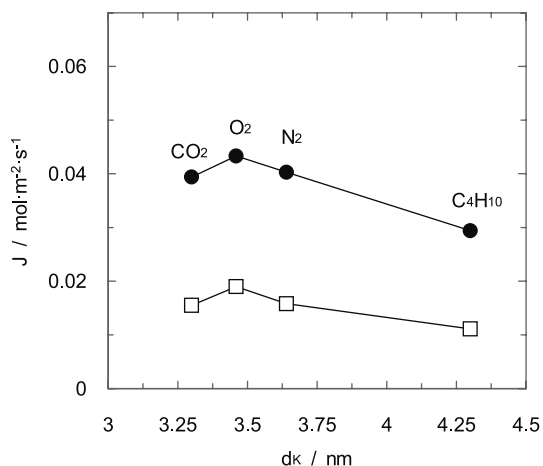


Figura 8. Relación entre el diámetro cinético de las moléculas y la velocidad de transferencia de materia. (●) $Q_e = 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; (□) $Q_e = 0.4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La figura 8 muestra la relación entre los datos obtenidos experimentalmente para la velocidad de transferencia de materia de los distintos gases a través de la membrana modificada por la zeolita ZSM-5 y el diámetro cinético de dichas moléculas. Cabría esperar que a medida que el diámetro cinético de los gases aumenta, la velocidad de transferencia de materia disminuyese debido a la mayor probabilidad de choque entre las moléculas y las paredes de la membrana (el tamaño de poro de la zeolita ZSM-5 es cercano a los 5 Å), lo cual retrasaría la velocidad de transferencia de materia de este tipo de moléculas. Este comportamiento se observa claramente en el caso de los gases nitrógeno, oxígeno y butano. Contrariamente a lo esperado, el dióxido de carbono muestra un comportamiento contrario al previamente comentado, ya que con un diámetro cinético inferior al oxígeno, muestra una velocidad de transferencia de materia también menor. Este comportamiento está de acuerdo con las conclusiones alcanzadas en estudios previos empleando la zeolita A para la separación de gases⁽⁹⁾. Otros estudios⁽¹⁰⁾ han mostrado velocidades de permeación mayores para el dióxido de carbono que para otros gases de pequeño tamaño, pero la conclusión alcanzada se relacionó con la existencia de defectos en la membrana, lo cual modificaba la validez de los datos.

En este caso, aunque la disminución en la velocidad de transferencia de materia es apreciable observada para el butano, esta zeolita no es capaz de jugar un papel de tamiz molecular que permitiría una mejora en la separación de gases mediante su uso. Por otro lado, esta zeolita si podría mostrar resultados de mayor aplicación para otros gases orgánicos que tienen un diámetro cinético similar a su tamaño de poro como puede ser el isobutano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Xunta de Galicia la concesión de un proyecto (referencia: 07MDS005265PR) el cual ha permitido desarrollar el trabajo incluido en el presente artículo. Asimismo, A.B.L y D.G.-D. desean agradecer a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa y al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de una beca-contrato F.P.I. y un contrato Ramón y Cajal respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- Méndez-Vivar, J.; Mendoza-Serna, R.: «SiO₂-TiO₂ membranes by sol-gel process» *Silicon Chemistry* 3 (2006) 59-64.
- Feron, P. H. M.; Jansen, A. E.: «CO₂ separation with polyolefin membranes contactors and dedicated absorption liquids: performance and prospects» *Separation and Purification Technology* 27 (2002) 231-242.
- Ramasubramanian, K.; Ho, W. S. W.: «Recent developments on membranes for post-combustion carbon capture» *Current Opinion in Chemical Engineering* 1 (2011) 47-54.
- Sirkar, K. K.: «Membranes, phase interfaces, and separations: novel techniques and membranes – An overview» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 5250-5266.
- <http://www.iza-online.org/default.htm>
- Robson, H.: «Verified synthesis of zeolitic materials» 2nd edition. Elsevier: Amsterdam. (2001).
- Su, L.; Liu, L.; Zhuang, J.; Wang, H.; Li, Y.; Shen, W.; Xu, Y.; Bao, Y.: «Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts» *Catalysis Letters* 91 (2003) 155-167.
- Yeon, S.-H.; Lee, K.-S.; Sea, B.; Park, Y.-I.; Lee, K. H.: «Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas» *Journal of Membrane Science* 257 (2005) 156-160.
- Aoki, K.; Kusakabe, K.; Morooka, S.: «Separation of gases with an A-type zeolite membrane» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 2245-2251.
- Himeno, S.; Tomita, T.; Suzuki, K.; Nakayama, K.; Yajima, K.; Yoshida, S.: «Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO₂/CH₄ gaseous mixtures» 46 (2007) 6989-6997.