

MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE AGUA, METANOL Y ETANOL POR PERVAPORACIÓN COMO SUSTANCIAS PURAS EN ZEOLITAS DD3R

RAINIER MALDONADO ¹, MARIANA GARCÍA ², VICTORIA PÁEZ ², KARLA TORREALBA ²

¹ Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080, Venezuela. e-mail: rmaldonado@usb.ve

² Coordinación Ingeniería Química Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080, Venezuela.

Recibido: mayo 2013

Recibido en forma final revisado: noviembre 2013

RESUMEN

El estudio de la difusión a través de membranas cerámicas nanoporosas es de relevancia actual para la renovación de las técnicas de separación en la industria. La zeolita Decadodecasil 3R (DD3R) es un material de sílice, que por su tamaño de ventana de poro permite la permeación del agua y su separación de otras sustancias por exclusión por tamaño molecular. En este trabajo fueron modelados datos experimentales de la difusión de sustancias puras (agua, metanol y etanol) por pervaporación a través de una membrana de zeolita DD3R soportada en alúmina, con el propósito de estudiar el mecanismo de transferencia de masa en la membrana. Se analizaron diferentes mecanismos de transporte de masa en medios porosos, a distintas condiciones de temperatura y presión, para las tres sustancias en estudio. Se encontró que la pervaporación del agua en la membrana de zeolita DD3R corresponde a difusión superficial con una contribución en paralelo de difusión por condensación capilar. El metanol se transfiere por difusión superficial, con una contribución por difusión de Knudsen a través de los defectos existentes en la estructura cristalina de la zeolita. La permeación del etanol puede representarse exclusivamente por difusión superficial.

Palabras clave: Difusión de Knudsen, Ecuaciones de difusión Maxwell-Stefan, Pervaporación, Zeolita DD3R.

TRANSFER MECHANISM OF WATER, METHANOL AND ETHANOL BY PERVAPORATION AS PURE SUBSTANCES IN ZEOLITES DD3R

ABSTRACT

The study of diffusion through nanoporous ceramic membranes is relevant for the improvement of separation techniques in industry. The zeolite Decadodecasil 3R (DD3R) is a pure silica material with a pore window size that allows molecular size exclusion, selective for water permeation and for its separation from other substances of larger molecular size. In this work experimental data for the diffusion of pure substances (water, methanol and ethanol) by pervaporation through a zeolite DD3R membrane, supported on alumina, were modeled in order to identify the mechanism governing the mass transfer in the membrane. For the three substances under study, different mechanisms of mass transport in porous media were analyzed at different conditions of temperature and pressure. It was found that the pervaporation of water in the DD3R zeolite membrane corresponds to a surface diffusion mechanism, in a parallel combination with capillary condensation diffusion. Methanol molecular transport is due to surface diffusion with a contribution of Knudsen diffusion through crystalline defects in the zeolite structure. Ethanol permeation can be described exclusively by surface diffusion.

Keywords: DD3R Zeolite, Knudsen diffusion, Maxwell-Stefan model equations, Pervaporation.

INTRODUCCIÓN

En búsqueda de nuevas tecnologías para la separación de mezclas líquidas, la separación por acción de membranas, con sus características intrínsecas de alta selectividad y permeabilidad, adquieren un sentido de eficiencia y simplicidad operacional (Drioli & Fontana, 2004). En el

año 2000, hubo un 30% de incremento en el uso de las membranas en procesos de separación; en especial de las membranas de zeolitas que combinan las ventajas de las membranas inorgánicas (estabilidad térmica y resistencia a los disolventes) con alta selectividad, según la forma y tamaño de las moléculas, capaces de distinguir entre estados (líquidos y gaseosos) de la materia (Bowen *et al.*

2004).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, de estructura tetraédrica y composición química variable según la relación Si/Al en su estructura, dada por las condiciones de su síntesis (Yajima *et al.* 2006). Su estructura cristalina asegura un tamaño de poro reducido a lo largo en todo su volumen, permitiendo que actúen como tamices moleculares por discriminación de tamaño o forma molecular de diferentes compuestos químicos (Auerbach *et al.* 2003). La permeación en las membranas de zeolitas, está determinada por la interacción de la adsorción y los efectos de difusión, influenciados a su vez por los efectos de polarización (Bowen *et al.* 2004). El carácter polar de las zeolitas lo determinan la relación molar Si/Al, el número de grupos de silanol catiónico, y la configuración de los poros en su estructura (Cundy & Cox, 2003).

El proceso de pervaporación es pionero en las técnicas de separación de mezclas de líquidos por membranas a escala industrial. Además, resalta entre otros métodos con membranas porque permite separar mezclas de isómeros o mezclas de composición azeotrópica y remueve elementos orgánicos del agua. A su vez, no depende del equilibrio líquido-vapor de la mezcla a separar, por lo que puede utilizarse en separaciones en las cuales la destilación es complicada o costosa, o también en conjunto con dicho proceso (Wynn, 2001). La utilidad de la pervaporación se basa principalmente en la separación de mezclas orgánicas, en especial alcoholes, que constituyen mezclas de gran interés a nivel industrial por ser usados como disolventes, los cuales se deben purificar para su reciclaje y reutilización. Actualmente operan cientos de unidades de pervaporación

en el mundo, la mayoría enfocadas en la deshidratación de solventes como etanol e isopropanol (Wynn, 2001).

Las zeolitas DD3R, de pura sílica, han sido reportadas como membranas útiles para deshidratación (Kuhn *et al.* 2008). En el presente trabajo se analizaron datos experimentales obtenidos para el flujo de las sustancias puras: agua, metanol y etanol, por pervaporación a través de una membrana de zeolita DD3R soportada en alúmina a diferentes temperaturas y presiones. El mecanismo de difusión para la pervaporación de cada uno de estos compuestos, fue determinado mediante el ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones correspondientes a los siguientes mecanismos: difusión de Knudsen, difusión Maxwell-Stefán y condensación capilar.

MARCO REFERENCIAL

Membranas de zeolita de sílice DDR. Esta membrana se compone por dodecasil 3R, miembro de la familia clathrasil que posee propiedades zeolíticas (Gies *et al.* 1982). Su marco estructural está conformado por un sistema de dos poros con 8 anillos de 0,36 x 0,44 nm (Auerbach *et al.* 2003). Esta propiedad estructural es clave en el carácter de este material como tamiz molecular. En la Figura 1 se aprecian el poro y tres tipos de canales de este tipo de zeolita (Gies, 1986). Cada unidad de celda de la DDR está compuesta por Si₁₂₀O₂₄₀. (Zhu *et al.* 2000). Esta zeolita tiene un carácter hidrofóbico debido a la ausencia de aluminio en su estructura, por lo cual adsorbe poco agua en comparación con otras zeolitas de menor relación Si/Al (Den Exter *et al.* 1997).

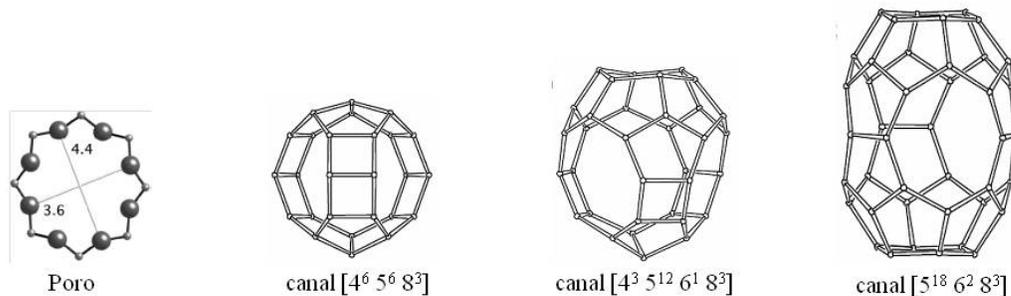


Figura 1. Canales y poro en la estructura de la zeolita DD3R. Dimensiones en Ångström (Baerlocher *et al.* 2007)

Mecanismos de difusión en zeolitas. El transporte molecular a través del tamiz de una zeolita, tiene lugar exclusivamente en los poros de la membrana. Aquellos poros de menor selectividad (mayor diámetro) en los cuales puede ocurrir una transferencia de masa adicional son conocidos como poros por defectos cristalino (Noack *et al.* 2002). El transporte molecular a través de una estructura porosa puede darse por diferentes mecanismos de difusión

que se presentan a continuación.

Flujo viscoso. Movimiento convectivo debido a gradientes de presión en un ducto cilíndrico. Ocurre en membranas con poros de diámetro amplio y altas presiones de operación. El choque entre las moléculas prevalece sobre el choque de ellas contra la pared de la membrana. En fase gaseosa, el transporte a través de los poros se describe según la ley de

Hagen-Poiseuille (Cussler, 2007) dada por la Ecuación 1, para poros no cilíndricos, en la cual la difusividad efectiva es afectada por la porosidad y tortuosidad del medio.

$$N_{vis,i} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \frac{d_p^2}{32\eta} \frac{p_i}{RT} \nabla p \quad (1)$$

Difusión Knudsen. El flujo tipo Knudsen tiene lugar cuando la trayectoria libre media de la sustancia en la membrana es mucho más larga que el diámetro de los poros (Cussler, 1997). Viene representado por la Ecuación 2.

$$N_{Kn,i} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \frac{d}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \nabla p_i \quad (2)$$

El número de Knudsen (Kn) se define como la relación entre la trayectoria libre media de la molécula en difusión y el diámetro del poro (Ecuación 3). Si su valor se encuentra en el rango $10 < Kn < 100$ indica que el régimen difusivo del fluido es Knudsen (De Bruijn *et al.* 2003). Fuera de ese rango, para $Kn < 10$ (poros de mayor diámetro) el mecanismo dominante es difusión por flujo viscoso, mientras que en poros más delgados ($Kn > 100$) el régimen es de difusión superficial o condensación capilar.

$$Kn = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p_i d_p} \quad (3)$$

En la Tabla 1 se muestran los diámetros cinéticos para las tres sustancias estudiadas y el diámetro del poro de la zeolita.

Tabla 1. Diámetros cinéticos del agua, metanol y etanol (Shah *et al.* 2008). Diámetro del poro de la zeolita DD3R (Baerlocher *et al.* 2007)

| Componente | Diámetro [nm] |
|--------------------------------------|---------------|
| Agua | 0,265 – 0,269 |
| Metanol | 0,38 – 0,41 |
| Etanol | 0,45 – 0,47 |
| Apertura del poro de la zeolita DD3R | 0,36 – 0,44 |

Difusión superficial y difusión en microporos. Modelo Maxwell-Stefan. La difusión del tipo superficial ocurre en paralelo con los mecanismos de difusión viscosa y de Knudsen. Este mecanismo de transferencia es dominante en microporos (Krishna, 1990), y es utilizado para modelar el transporte en zeolitas (Krishna & Wesselingh, 1997). Se basa en un proceso de difusión activado con la temperatura, en el que la molécula pasa de un sitio de mayor potencial a otro de menor potencial. En zeolitas de poros de pequeña dimensión la interacción entre las especies químicas puede

despreciarse. El modelo viene representada por la Ecuación 4 (Krishna *et al.* 2007), expresada con difusividad efectiva.

$$N_{MS,i} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \rho q_i^{sat} D_{MS,i} \frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i \quad (4)$$

El gradiente de potencial químico se puede expresar en función del gradiente de la fracción de sitios activos ocupados por la especie que difunde según la ecuación 5 (Krishna & Wesselingh, 1997).

$$\frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \Gamma_{ij} \nabla \theta_j \quad (5)$$

Donde el factor de corrección termodinámico (Ecuación 6) relaciona la fracción de sitios activos ocupados con la fugacidad.

$$\Gamma_{ij} = \frac{\theta_i}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial \theta_j} = \frac{q_j^{sat}}{q_i^{sat}} \frac{q_i}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial q_j} \quad (6)$$

En la permeación de componentes puros, el coeficiente de difusión de Fick puede relacionarse con el coeficiente de Maxwell-Stefan, según la Ecuación 7 (Kapteijn *et al.* 2006).

$$D_i = \Gamma_{ii} D_{MS,i} \quad (7)$$

Para adsorción según la isoterma de Langmuir (1916), el factor de corrección se expresa según la Ecuación 8 (Kuhn *et al.* 2009):

$$\Gamma_{ii} = \frac{1}{1 - \theta_i} \quad (8)$$

Por lo que el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan se expresa en función de la fracción de sitios activos ocupados, como la Ecuación 9:

$$D_{MS,i} = (1 - \theta_i) D_i \quad (9)$$

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius (Kuhn *et al.* 2009). Así, el modelo de Maxwell-Stefan puede reescribirse como la ecuación 10 (Kuhn *et al.* 2009).

$$N_{MS,i} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \rho D_i \nabla q_i \quad (10)$$

Difusión capilar. Cuando ocurre condensación capilar de la especie adsorbida dentro de la estructura porosa, el fenómeno de transporte que describe el proceso se da por combinación de difusión y convección a través del poro. Este modelo puede existir a condiciones subcríticas del gas.

La ecuación que modela el fenómeno (Cussler, 2007) se expresa como la Ecuación 11:

$$N_{Cap,i} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \frac{d_p^2}{32\eta} \frac{\rho_i}{M_i} \left(1 + \frac{\rho_i RT}{M_i p_i}\right) \nabla p \quad (11)$$

Potencial químico en la pervaporación. En la Figura 2 se muestra una representación del perfil del potencial químico para la permeación de un componente puro a través de una membrana asimétrica con tres capas de soporte. La transferencia de masa inicia con una alimentación en fase líquida, desde donde el fluido es adsorbido por la capa selectiva de la membrana, con una fracción qalim que se encuentra en equilibrio con el líquido. Al otro extremo de la capa selectiva, existe una adsorción qperm que está en equilibrio con la presión de la interfaz membrana - soporte (p1). Posteriormente la molécula se desorbe y empieza a difundir a través de los soportes. La presión del gas se reduce por la fricción generada con los canales de los soportes hasta alcanzar la presión de permeado.

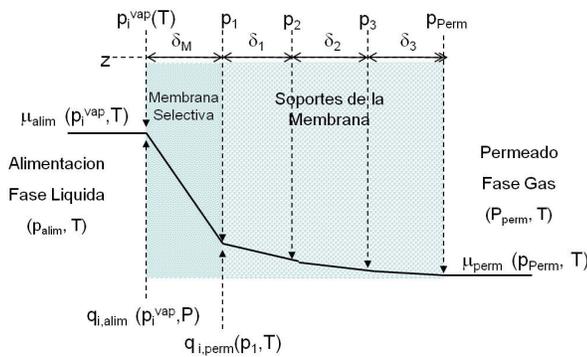


Figura 2. Perfil del potencial químico en la pervaporación de un componente puro (Maldonado, 2007)

METODOLOGÍA DE ESTUDIO

Los datos experimentales utilizados en el presente trabajo, provienen de un estudio realizado en el Laboratorio de Procesos y Energía de la Universidad Tecnológica de Delft (Maldonado, 2007). Como membrana se utilizó un módulo tubular de 8,33 mm de radio externo y 150 mm de longitud, de zeolita DD3R soportada en tres capas de alúmina, suministrada por NGK Insulators, Japón. En la Tabla 2 se presentan las propiedades de dicha membrana.

Los detalles del montaje y procedimiento experimental están descritos por Kuhn *et al.* (2008) y Maldonado (2007), respectivamente. Se midieron los flujos permeados de agua, metanol y etanol como sustancias puras y como mezclas, a distintas temperaturas y presiones de operación, para distintas composiciones. Se verificó que no existiesen fracturas en la estructura de la membrana que

podieran afectar la medición de los flujos de permeación, por contribución de flujo viscoso líquido a través de dichos espacios. Los experimentos se desarrollaron en condiciones de operación estacionaria e isotérmica. Se trabajó con series de 4 a 5 medidas experimentales para cada una de las condiciones de operación. En la Figuras 3, 4 y 5 se muestran las condiciones de operación (presión de permeado y temperatura) bajo las cuales se realizó la experiencia para cada una de las sustancias puras y los flujos experimentales obtenidos a través de la membrana. Los errores de apreciación experimental y las desviaciones estándar de las variables medidas se reportan en la Tabla 3.

Tabla 2. Propiedades de la Membrana NGK Insulators, formada por una capa selectiva de zeolita DD3R y tres capas de soporte de alúmina (Maldonado, 2007)

| Capa | dp [m] | ε [-] | τ [-] | δx10 ⁻⁶ [m] |
|---------------------|-----------------------|-------|-------|------------------------|
| Zeolita DD3R | 4,0x10 ⁻¹⁰ | 0,35 | 3 | 2,00 |
| Soporte 1 (Alúmina) | 2,15x10 ⁻⁷ | 0,35 | 3 | 13,0 |
| Soporte 2 (Alúmina) | 1,08x10 ⁻⁶ | 0,35 | 3 | 70,0 |
| Soporte 3 (Alúmina) | 5,38x10 ⁻⁶ | 0,35 | 3 | 1750 |

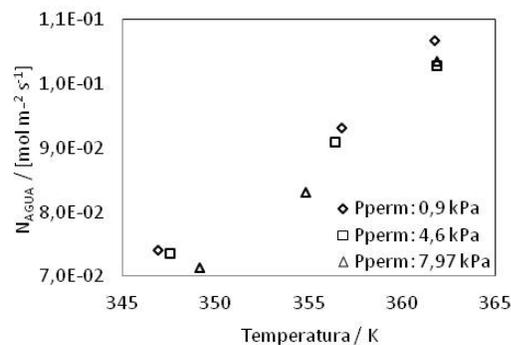


Figura 3. Datos experimentales de la pervaporación de agua en zeolita DD3R (Maldonado, 2007)

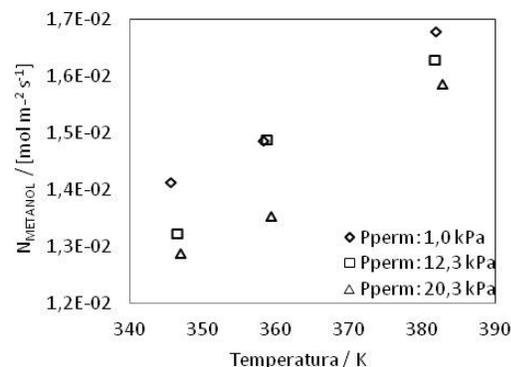


Figura 4. Datos experimentales de la pervaporación de metanol en zeolita DD3R (Maldonado, 2007)

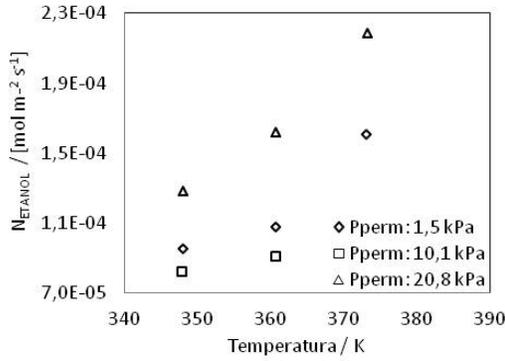


Figura 5. Datos experimentales de la pervaporación de etanol en zeolita DD3R (Maldonado, 2007)

Tabla 3. Error experimental y desviación estándar de las variables medidas (Maldonado, 2007)

| Variable | Error | Desviación Estándar |
|---|--------------------|---------------------|
| T [K] | 0,1 | 0,3 |
| P _p [kPa] | 0,1 | 0,08 |
| N _{Agua} [mol m ⁻² s ⁻¹] | 5x10 ⁻⁷ | 1x10 ⁻² |
| N _{Metanol} [mol m ⁻² s ⁻¹] | 3x10 ⁻⁷ | 5x10 ⁻⁴ |
| N _{Etanol} [mol m ⁻² s ⁻¹] | 2x10 ⁻⁷ | 3x10 ⁻⁵ |

Con los datos experimentales obtenidos por Maldonado (2007) se modeló el flujo de masa en cada una de las capas que conforman la membrana con el fin de determinar el mecanismo de transporte de cada una de las sustancias a través de la membrana de zeolita DD3R.

Transferencia de masa en las capas de soporte de la membrana. La difusión a través de los soportes de la membrana del presente estudio, dadas sus características físicas, es una combinación de contribuciones de flujo viscoso con flujo tipo Knudsen (Maldonado, 2007). Así, a partir de las Ecuaciones 1 y 2, se puede escribir el siguiente sistema de Ecuaciones (12 a 14). A partir de los datos experimentales es posible conocer las presiones a través de la membrana.

Difusión en el soporte 1:

$$N_{Exp,i} = N_{Kn,1}^{Soporte1} + N_{Vis,i}^{Soporte1} \zeta$$

$$= -\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \frac{d_{p,1}}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{(p_2 - p_1)}{\delta_1} - \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \frac{d_{p,1}^2}{32\eta} \frac{(p_1 + p_2)/2 (p_2 - p_1)}{RT \delta_1} \quad (12)$$

Difusión en el soporte 2:

$$N_{Exp,i} = N_{Kn,1}^{Soporte2} + N_{Vis,i}^{Soporte2}$$

$$= -\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \frac{d_{p,1}}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{(p_3 - p_2)}{\delta_2} - \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \frac{d_{p,1}^2}{32\eta} \frac{(p_2 + p_3)/2 (p_3 - p_2)}{RT \delta_2} \quad (13)$$

Difusión en el soporte 3:

$$N_{Exp,i} = N_{Kn,1}^{Soporte3} + N_{Vis,i}^{Soporte3}$$

$$= -\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \frac{d_{p,1}}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{(p_{perm} - p_3)}{\delta_2} - \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \frac{d_{p,1}^2}{32\eta} \frac{(p_2 + p_{perm})/2 (p_{perm} - p_3)}{RT \delta_2} \quad (14)$$

Con las tres ecuaciones anteriores, se obtuvieron las incógnitas: p_p , p_2 y p_3 . Una vez conocida la presión en la interfaz zeolita DD3R – soporte 1, p_p , se resuelven las ecuaciones de transferencia a través de la membrana zeolita DD3R, según los modelos que se proponen a continuación.

Difusión en la membrana de zeolita DD3R. En el presente estudio se plantean varios modelos alternativos para la difusión de agua, metanol y etanol como sustancias puras a través de la zeolita DD3R, con el propósito de concluir cuál representa el fenómeno de transferencia. Con el propósito de proponer los modelos, se calcularon los números de Knudsen para conocer cuál mecanismo de difusión es representativo del fenómeno para cada sustancia a las distintas condiciones de operación. En la Tabla 4 se presentan los rangos del número de Knudsen para cada una de las sustancias en el poro de la zeolita, a las condiciones experimentales de la pervaporación, en el lado de la alimentación y del permeado.

Tabla 4. Rangos del número de Knudsen para el agua, metanol y etanol en el poro de la membrana de zeolita DD3R

| Sustancia | Kn _{alim} | Kn _{perm} |
|-----------|--------------------|--------------------|
| Agua | 579 - 1010 | 3257 - 8427 |
| Metanol | 86 - 267 | 1814 - 19289 |
| Etanol | 58 - 140 | 590 - 14559 |

Se propusieron los siguientes modelos para el mecanismo de transferencia de masa:

Modelo 1. Transferencia por difusión superficial. Van den Bergh *et al.* (2007; 2008) y Krishna *et al.* (2007), proponen que el transporte de masa de una sustancia pura a través de una zeolita puede describirse por las ecuaciones de Maxwell-Stefan para difusión en superficie (Ecuación 10).

La Figura 6 representa un esquema de los mecanismos de transferencia en la membrana asimétrica, según este modelo. Para verificar este modelo, se calcularon los flujos según la ecuación de Maxwell-Stefan, como se expresa en la Ecuación 15, y se compararon con los flujos experimentales:

$$N_{MS,i} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\rho D_i(T)\frac{(q_i(p_i^{vap}, T) - q_i(p_1, T))}{\delta M} \quad (15)$$

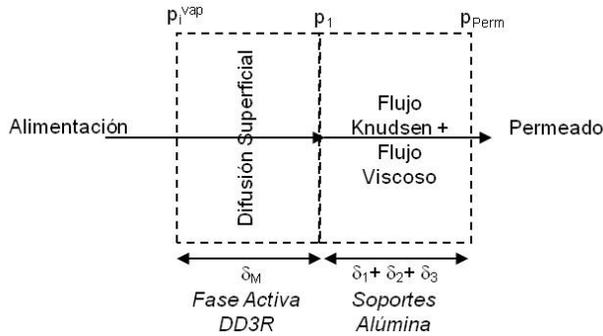


Figura 6. Esquema de los mecanismos de transporte en la membrana asimétrica de zeolita DD3R. Modelo 1: Difusión superficial en la fase activa

Modelo 2. Transferencia por difusión superficial con contribución en serie por condensación capilar o flujo Knudsen. El modelado ideal de una zeolita siempre dará una discrepancia entre las simulaciones y las mediciones experimentales, lo cual se le atribuye a la existencia de defectos en la estructura cristalina de las zeolitas, puesto que su estructura compleja de policristales interconectados tiene límites entre los granos que representan defectos en dicha estructura, por contener grupos silanol y cambiar la orientación de los poros (Yang *et al.* 2007). Este segundo modelo permite estimar la contribución de otro mecanismo de transporte además de la difusión superficial. Se propone una contribución en serie con el mecanismo de difusión superficial. Según los números de Knudsen en la Tabla 3, del lado de la alimentación existe la posibilidad de que se desarrolle difusión de Knudsen, mientras que del lado del permeado pudiese existir difusión por condensación capilar. En la Figura 7 se muestra el esquema de las contribuciones en serie propuestas en este modelo. Se denomina δ^* a la longitud de la fase activa en la cual ocurre el mecanismo de transporte de masa adicional a la difusión superficial. La presión p^* es aquella en la que ocurre el cambio de mecanismo de transporte. Para el caso del flujo Knudsen y difusión superficial en serie, se tienen las Ecuaciones 16 y 17 en la capa activa de la membrana. Si los mecanismos de difusión superficial y de difusión por condensación capilar ocurren en serie, el modelo lo describen las ecuaciones 18 y 19.

$$N_{Exp,i} = N_{Kn,i}^{Zeolita DD3R} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\frac{d}{3RT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}\frac{(p_i^{vap} - p^*)}{\delta^*} \quad (16)$$

$$N_{Exp,i} = N_{MS,i}^{Zeolita DD3R} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\rho D_i\frac{(q_i(p^*, T) - q_i(p_1, T))}{\delta_M - \delta^*} \quad (17)$$

$$N_{Exp,i} = N_{MS,i}^{Zeolita DD3R} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\rho D_i\frac{(q_i(p_i^{vap}, T) - q_i(p^*, T))}{\delta_M - \delta^*} \quad (18)$$

$$N_{Exp,i} = N_{Cap,i}^{Zeolita DD3R} = -\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\frac{d_p^2}{32\eta_l}\frac{\rho_l}{M_i}\left(1 + \frac{\rho_l RT}{M_i(p^* + p_1)}\right)\frac{(p^* - p_1)}{\delta^*} \quad (19)$$

A partir de los datos experimentales se calculan las incógnitas: δ^* y p^* .

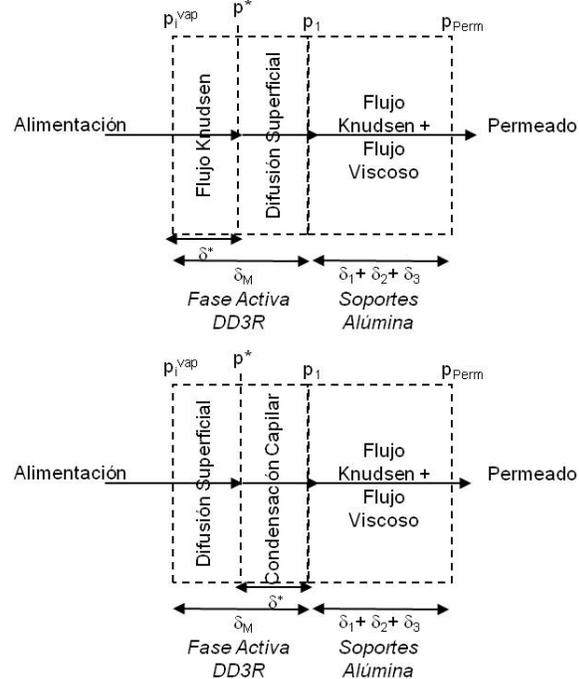


Figura 7. Esquema de los mecanismos de transporte en la membrana asimétrica de zeolita DD3R. Modelo 2: Contribuciones en serie en la fase activa

Modelo 3. Transferencia por difusión superficial con contribución en paralelo por condensación capilar o flujo Knudsen. Al igual que en el modelo anterior, se representa la contribución de un mecanismo de transporte adicional a la difusión superficial. En este caso se propone difusión en paralelo de los mecanismos de transporte. La Figura 8 representa el modelo. A^* es la porción del área de la membrana A_M , a través del cual se desarrolla el mecanismo de transporte de masa paralelo a la difusión superficial. Para las contribuciones en paralelo de difusión de superficial y de Knudsen, el modelo viene dado por la Ecuación 20. Para los mecanismos de difusión superficial y difusión por condensación capilar se tiene la Ecuación 21. En ambas ecuaciones la incógnita es el área A^* .

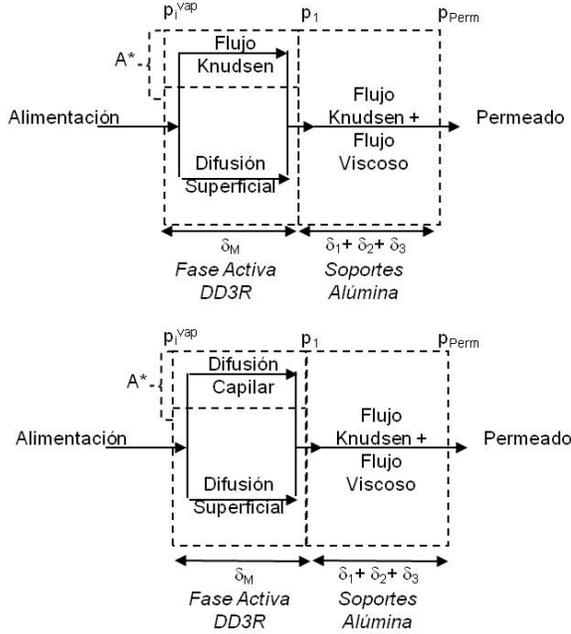


Figura 8. Esquema de los mecanismos de transporte en la membrana asimétrica de zeolita DD3R.

Modelo 3: Contribuciones en paralelo en la fase activa

$$\begin{aligned}
 N_{Exp,i} &= \left(\frac{1-A^*}{A_M} \right) N_{MS,i}^{Zeolita\ DD3R} + \left(\frac{A^*}{A_M} \right) N_{Kn,i}^{Zeolita\ DD3R} \\
 &= - \left(\frac{1-A^*}{A_M} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \rho D_i \frac{(q_i(p_i^{vap}, T) - q_i(p_1, T))}{\delta_M} \\
 &\quad - \left(\frac{A^*}{A_M} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \frac{d}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{(p_i^{vap} - p_1)}{\delta_M}
 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}
 N_{Exp,i} &= \left(\frac{1-A^*}{A_M} \right) N_{MS,i}^{Zeolita\ DD3R} + \left(\frac{A^*}{A_M} \right) N_{Kn,i}^{Zeolita\ DD3R} \\
 &= - \left(\frac{1-A^*}{A_M} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \rho D_i \frac{(q_i(p_i^{vap}, T) - q_i(p_1, T))}{\delta_M} \\
 &\quad - \left(\frac{A^*}{A_M} \right) \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) \frac{d_p^2}{32\eta_l} \frac{\rho_l}{M_i} \left(1 + \frac{\rho_l RT}{M_i (p_i^{vap} + p_1)} \right) \frac{(p_i^{vap} - p_1)}{\delta_M}
 \end{aligned} \quad (21)$$

Los cálculos se desarrollaron en el programa computacional Matlab ®. Para resolver las ecuaciones implícitas, se utilizó el método de Newton-Raphson.

Propiedades Físicas de los Fluidos y la Zeolita DD3R. Para el desarrollo de los cálculos se utilizaron las correlaciones referidas por Perry *et al.* (1992) para la predicción de las propiedades de los fluidos. Dichas propiedades son: presión de vapor, viscosidades del gas y del líquido, y densidad en fase líquida. La densidad de la zeolita es 1700 kg/m³ (Baerlocher *et al.* 2007).

Adsorción en la Zeolita DD3R. Bajo las condiciones de pervaporación, la adsorción en la zeolita es netamente física. La cantidad adsorbida de cada sustancia en la zeolita DD3R puede representarse según el modelo BET para el agua y con el modelo de Langmuir (1916) para el metanol

y el etanol. En el presente trabajo se utilizaron las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente por Den Exter *et al.* (1997) para la adsorción del agua, y los parámetros de la ecuación de Langmuir reportados por Kuhn *et al.* (2009). La constante de adsorción del modelo de Langmuir se toma dependiente de la temperatura según la relación de Arrhenius.

Coefficientes de difusión en la Zeolita DD3R. Para el agua y el metanol Khun *et al.* (2009) estimaron por simulación de dinámica molecular (SDM) los valores de los coeficientes de difusión de Fick del agua, metanol y etanol en zeolita DD3R.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se discute a continuación los resultados obtenidos, según los distintos modelos de transferencia propuestos en el presente estudio, para la difusión por pervaporación del agua, metanol y etanol como sustancias puras, a través de una membrana asimétrica de zeolita DD3R soportada en alúmina.

La Figura 9 presenta los resultados obtenidos para la transferencia de los compuestos por difusión superficial a través de la fase activa de la membrana (zeolita DD3R). En el gráfico se comparan los valores experimentales con los calculados según el modelo 1. Para el agua y el metanol se obtuvo que los valores de los flujos calculados, según el modelo de Maxwell-Stefan, son siempre menores a los experimentales. Para la transferencia de masa de estas sustancias a través de la zeolita, debe existir la contribución de un mecanismo adicional a la difusión por superficie.

La difusión superficial, según el modelo de Maxwell-Stefan, es representativa de los flujos experimentales de la transferencia del etanol en la zeolita. La diferencia entre los valores calculados respecto a los experimentales (error promedio de 18%) se explica por la alta sensibilidad en la medición de los flujos experimentales (Maldonado, 2007), que resulta de la baja permeación del etanol en esta membrana.

Para la permeación del agua, el modelo propuesto que mejor representa los datos experimentales es el esquema de difusión superficial en paralelo con condensación capilar. El resto de los modelos propuestos no son posibles según los resultados obtenidos con las ecuaciones de transferencia planteadas. En la Figura 10 se muestran las fracciones de área a través de la cual ocurre el mecanismo de difusión por condensación capilar. El flujo a través de esta área, correspondiente a un 0,45 % - 0,55 % del área total de

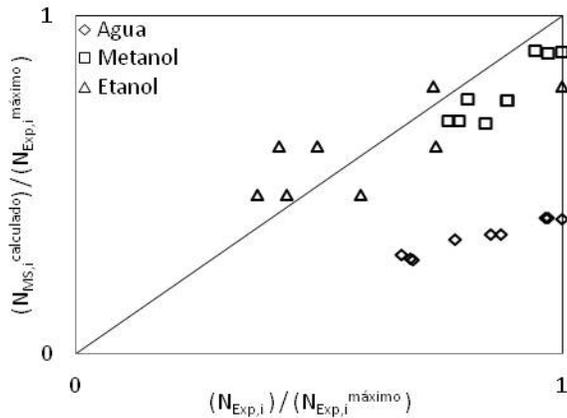


Figura 9. Comparación de los flujos experimentales con los flujos calculados por el modelo de Maxwell-Stefan para difusión superficial de sustancia pura

permeación de la membrana, representa el flujo del agua a través de los defectos en la estructura cristalina en la zeolita. Este mecanismo de transporte concuerda con los valores altos del número de Knudsen (Tabla 4) y con las isothermas de adsorción, tanto experimentales (Den Exter *et al.* 1997) como modeladas por el método de Monte Carlo (Kuhn *et al.* 2009), en las cuales el agua se adsorbe según una isoterma tipo BET, formando multicapas por condensación desde presiones relativas menores a 0,05 (respecto a la presión del vapor a las temperaturas del presente estudio). En la Figura 10 se puede observar que a mayores presiones del lado permeado, aumenta la contribución de difusión capilar, puesto que se incrementa la presión a lo largo de la zeolita, favoreciendo a la condensación del agua.

La difusión del metanol se puede explicar por una contribución de difusión Knudsen con difusión superficial. En la Figura 11 se muestran las fracciones de la longitud de la fase activa de la membrana a través de la cual se desarrolla la difusión de Knudsen en serie con difusión superficial. Esta longitud teórica representa la longitud de los poros por defectos en la estructura de la zeolita, cuyo diámetro es mayor al diámetro promedio del poro de la membrana, a través de los cuales se favorece el flujo tipo Knudsen. La longitud calculada representa entre un 40% y 50% de la longitud total de la fase activa de la membrana, y cambia con las condiciones operacionales de temperatura y presión, las cuales inducen al cambio de régimen de difusión.

También es posible contabilizar el mecanismo de transporte del metanol por combinación en paralelo de difusión superficial y difusión tipo Knudsen. La Figura 12 muestra las fracciones de área de la membrana donde se desarrolla el flujo de Knudsen. El área, entre 2% y 16% del área total de permeación, representaría la fracción de poros de mayor

tamaño por defectos en el cristal, en los cuales se favorece la difusión tipo Knudsen. La magnitud del área cambia con las condiciones de temperatura y presión, según se favorece el cambio de régimen de flujo. Así, la difusión del metanol por pervaporación a través de la membrana de zeolita, se puede modelar por difusión superficial en paralelo o en serie con difusión tipo Knudsen. El mecanismo real pudiera ser una combinación de ambos. Por otro lado, los resultados indican que la difusión capilar del metanol no es posible. A pesar de los valores altos del número de Knudsen, la adsorción del metanol tipo Langmuir no favorece su condensación.

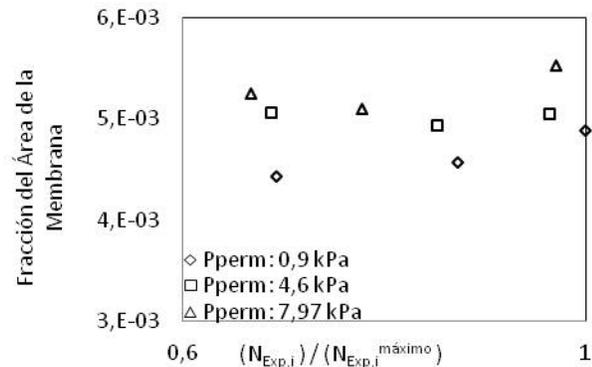


Figura 10. Fracción del área de membrana para difusión por condensación capilar en paralelo a difusión superficial del agua

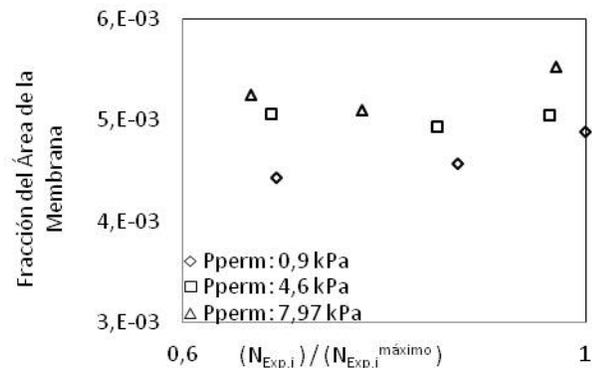


Figura 11. Fracción del área de membrana para difusión por condensación capilar en paralelo a difusión superficial del agua

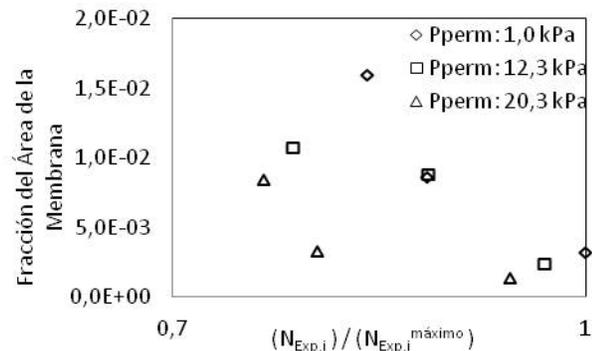


Figura 12. Fracción del área de membrana para difusión de Knudsen en paralelo a la difusión superficial del metanol

Las fracciones de área y de longitud obtenidas para cada uno de los modelos estudiados (Figuras 10 a 12), es característica del módulo utilizado en la toma de datos experimentales para la permeación de las sustancias. Estas magnitudes pueden cambiar según sea el procedimiento de síntesis y tratamiento del módulo, lo cual deriva en características específicas en su estructura porosa. Por ello, para aplicar los modelos de transferencia del agua y metanol, es necesario realizar pruebas experimentales de los flujos de permeado a través del módulo en estudio.

CONCLUSIONES

La difusión superficial por el modelo de Maxwell-Stefan es el mecanismo de difusión característico para la pervaporación de los componentes agua, metanol y etanol a través de una membrana de zeolita DD3R, en la cual la permeación se da desde la fase líquida a través de poros de diámetro de dimensión molecular.

A través de los defectos en la estructura cristalina de la membrana es posible que se desarrolle un mecanismo de transferencia de masa adicional a la difusión en superficie. El número de Knudsen para el agua, metanol y etanol a las condiciones experimentales de la pervaporación, sugieren la posibilidad de un mecanismo de difusión de Knudsen o por condensación capilar.

El agua difunde a través de la membrana de zeolita DD3R mediante difusión en superficie en paralelo con difusión por condensación capilar, la cual se favorece por la adsorción multicapa del agua.

El metanol difunde a través de la membrana de zeolita DD3R por una combinación del flujo tipo Knudsen y difusión de superficie. Esta combinación se modeló en serie y paralelo, obteniéndose las longitudes de membrana y áreas de transferencia, donde se desarrolla cada tipo de flujo. Dichas longitud y área varían con las condiciones de operación, por la influencia de la temperatura y presión en los regímenes de flujo. Es posible que el mecanismo real involucre una combinación del efecto en serie y paralelo de ambos mecanismos de difusión.

La difusión del etanol a través de la zeolita DD3R puede modelarse exclusivamente con el mecanismo de difusión superficial por el modelo de Maxwell-Stefan.

NOMENCLATURA

A_M área de permeación de la membrana [m^2]
 A^* porción del área de membrana [m^2]

b_i constante de equilibrio de adsorción [Pa^{-1}]
 c_i concentración molar [$mol.m^{-3}$]
 D_i coeficiente de difusión de Fick en la membrana [$m^2.s^{-1}$]
 $D_{MS,i}$ coeficiente de difusión Maxwell Stefan en la membrana [$m^2.s^{-1}$]
 $D_{MS,ij}$ coeficiente de difusión Maxwell Stefan entre las especies permeantes [$m^2.s^{-1}$]
 d_p Diámetro promedio del poro [m]
 f_i fugacidad [Pa]
 Kn_{alim} Número de Knudsen a las condiciones de la alimentación [-]
 Kn_{perm} Número de Knudsen a las condiciones del permeado [-]
 $N_{KCap,i}$ flux por difusión capilar [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 $N_{Exp,i}$ flux experimental [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 $N_{Kn,i}$ flux de Knudsen [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 $N_{MS,i}$ flux por difusión superficial modelo Maxwell-Stefan [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 $N_{vis,i}$ flux por tipo viscoso [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 p presión [Pa]
 p_{alim} presión de la alimentación [Pa]
 p_{perm} presión del permeado [Pa]
 p_1 presión interfacial zeolita DD3R – soporte 1 [Pa]
 p_2 presión interfacial soporte 1 – soporte 2 [Pa]
 p_3 presión interfacial soporte 2 – soporte 3 [Pa]
 p_i presión parcial del componente i a través del poro [Pa]
 p_i^{vap} presión de vapor [-]
 p^* presión a la cual se genera el cambio del mecanismo de difusión en la zeolita DD3R [Pa]
 q_i cantidad adsorbida [kg]
 q_i^{sat} capacidad de adsorción monocapa [kg]
 R constante universal de los gases [$J.K^{-1}.mol^{-1}$]
 T Temperatura [K]
 x_i fracción molar del componente i en fase líquida [-]
 y_i fracción molar del componente i en fase vapor [-]

Símbolos griegos

α_i parámetro de selectividad viscosa [-]
 Γ_{ij} factor termodinámico de corrección [-]
 δ_M espesor de la membrana DD3R [m]
 $\delta_1 \delta_2 \delta_3$ espesores de las capas de soporte de la membrana [m]
 δ^* espesor de la membrana en la cual se genera cambio del mecanismo de difusión en la zeolita DD3R [m]
 $\Delta\mu_i$ diferencia de potencial químico del componente i en la membrana [$J.mol^{-1}$]
 ε porosidad de la membrana [-]
 η viscosidad del fluido [Pa.s]

| | |
|------------|---|
| η_i | viscosidad en fase líquida [Pa.s] |
| θ_i | fracción de sitios activos [-] ocupada por adsorción del componente i |
| ρ | densidad del material de membrana [kg.m ⁻³] |
| ρ_l | densidad del líquido [kg.m ⁻³] |
| τ | Tortuosidad [-] |

Símbolos matemáticos

| | |
|---------------|--|
| $\nabla\mu_i$ | gradiente de potencial químico del componente i en la membrana [J.mol ⁻¹ .m ⁻¹] |
| ∇p_i | gradiente de presión parcial del componente i en la membrana [Pa.m ⁻¹] |

REFERENCIAS

- AUERBACH, S., CARRADO, K., DUTTA, P. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology. Estados Unidos de América: Marcel Dekker Inc. 1-20.
- BAERLOCHER, C., MCCUSKER, L., OLSON, D. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types – Sixth Edition. Países Bajos: Elsevier. 108-109.
- BOWEN, T., NOBLE, R., FALCONER, J. (2004). Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J. Membr. Sci.* 245 (1-2); pp. 1-33.
- CUNDY, C. & COX, P. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.* 103; pp. 663- 701.
- CUSSLER, E.L. (2007). Diffusion. Mass transfer in Fluid Systems. Second Edition. Estados Unidos de América: Cambridge Publishers. 190-197.
- DE BRUIJN, F, SUN, L., OLUJIĆ, Z., JANSSENS, P.J, KAPTEIJN, F. (2003). Influence of the support layer on the flux limitation in pervaporation. *J. Membr. Sci.* 223; pp. 141-156
- DEN EXTER, M., JANSEN, J., VAN BEKKUM, H., ZIKÁNOVA, A. (1997). Synthesis and characterization of the all-silica 8-ring clathrasil DD3R comparison of adsorption properties with the hydrophilic zeolite A, Zeolites 19; pp. 353-358.
- DRIOLI, E. & FONTANOVA, E. (2004). Membrane technology and sustainable growth. *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (A12); pp. 1557-1562.
- GIES, H., LIEBAU F., GERKE, H. (1982). “Dodecasils”– A novel series of polytypic clathrate compounds of SiO₂. *Angew. Chem. Int. Edit.* 21 (3); pp. 206–207
- GIES, H. (1986). Crystal structure of deca-dodecasil 3R, the missing link between zeolites and clathrasils. *Z. Kristallogr.* 175 (1-2); pp. 93-104.
- KAPTEIJN, F., MOULIJN, J., KRISHNA, R. (2006). Structured Catalyst and Reactors. Zeolites Membranes: Modeling and Application. Estados Unidos de América: CRC Taylor & Francis. Marcel Dekker Inc. 700-746.
- KRISHNA, R. (1990). Multicomponent surface diffusion of adsorbed species. A description based on the generalized Maxwell-Stefan diffusion equations. *Chem. Eng. Sci.* 45; pp. 1779-1791.
- KRISHNA, R., VAN BATEN, GARCIA-PEREZ, E., CALERO, S. (2007). Incorporating the loading dependence of the Maxwell-Stefan diffusivity in the modeling of CH₄ and CO₂ permeation across zeolite membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (10); pp. 2974-2986.
- KRISHNA, R. & WESSELINGH, J. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (6); pp. 861-911.
- KUHN, J., CASTILLO-SÁNCHEZ, J., GASCÓN, J., CALERO, S., DUBBELDAM, D., VLUGT, T., KAPTEIJN, F., GROSS, J. (2009). Adsorption and diffusion of water, methanol, and ethanol in all-silica DD3R. Experiments and simulation. *J. Phys. Chem.* 113; p.p 14290-14301.
- KUHN, J., YAJIMA, K., TOMITA, T., GROSS, J., KAPTEIJN, F. (2008). Dehydration performance of a hydrophobic DD3R zeolite membrane. *J. Membrane Sci.* 321; p. 344-349.
- LANGMUIR, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38; pp. 2221-2295.
- MALDONADO, R. (2007). Estudio experimental de la deshidratación de alcoholes por pervaporación en zeolitas DDR. Tesis de Maestría no publicada, Universidad Tecnológica de Delft, Países Bajos.
- NOACK, M., KOLSCH, P., SCHAFFER, R., TOUSSAINT, P., CARO, J. (2002). Molecular sieve membranes for industrial application: problems, progress, solutions. *Chem. Eng. Technol.* 25; p. 221-230.

- PERRY, R., GREEN, D., MALONEY, J. (1992). Perry Manual del Ingeniero Químico – Sexta Edición. Tomo I: Datos Físicos y Químicos. México: McGraw-Hill. 309 - 338
- SHAH, D., KISSICK, K., GHORPADE, A., HANNAH, R., BHATTACHARYYA, D. (2008). Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *J. Membr. Sci.* 179 (1-2); pp. 185-205.
- VAN DEN BERGH, W., ZHU, W., GROEN, J., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J., YAJIMA, K., NAKAYAMA, K., TOMITA, T., YOSHIDA, S. (2007). Natural gas purification with a DDR zeolite membrane, permeation modeling with Maxwell-Stefan equations. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 170A; pp. 1021-1027.
- VAN DEN BERGH, W., ZHU, W., KAPTEIJN, F., GASCON, J., MOULIJN, J. (2008). Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane *J. Membr. Sci.* 316 (1–2); pp. 35–45.
- WYNN, N. (2001). Pervaporation comes of age. *Chem. Eng. Prog.* 97 (10); p. 66-72.
- YAJIMA, K., NAKAYAMA, K., NIINO, M., TOMITA, T., YOSHIDA, S. (2006). Dehydration properties of DDR-type zeolite membranes. *Proc. 9th Int. Conf. on Inorganic Membranes*. Norway, June 25-29 2006.
- YANG, J., LIU, Q., WANG, H. (2007). Analyzing diffusion behaviors of ethanol/water through MFI membranes by molecular simulation. *J. Membr. Sci.* 291; pp. 1-9.
- ZHU, W., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J., DEN EXTER, M. JANSSEN, J. (2000). Shape selectivity in adsorption on the all-silica DDR. *Langmuir* 16; pp. 3322- 3329.