



Tecnología de membranas para la purificación de biogás: revisión del estado del arte

Membrane technology for biogas purification: review of the state of the art

Tecnologia de membrana para purificação de biogás: revisão do estado da arte

Oscar Felipe Arbeláez Pérez¹, Cristian Cardona Gonzalez², Diego Andrés Molina Cardona³, Roger Junior Gonzalez Chevejoni⁴

¹Universidad Cooperativa de Colombia. Colombia, Medellín. oscar.arbelaez@campusucc.edu.co

²Universidad Cooperativa de Colombia. Colombia, Medellín. cristian.cardonag@campusucc.edu.co

³Universidad Cooperativa de Colombia. Colombia, Medellín. diego.molinac@campusucc.edu.co

⁴Universidad Cooperativa de Colombia. Colombia, Medellín. roger.gonzalezc@campusucc.edu.co

Resumen

Se sintetizaron membranas de sodalita sobre la superficie interna de soportes porosos de Titania y alúmina, empleando un método continuo de síntesis. Los resultados de ganancia en peso permitieron evidenciar la formación de un material sobre la superficie interna de los soportes. Así mismo, los análisis de difracción de rayos X, corroboran un patrón característico para la sodalita. Las pruebas de permeancia permitieron evidenciar un flujo a través de las membranas sintetizadas proporcional al tamaño molecular de los gases permeados (permeación difusión de Knudsen fue el predominante).

Palabras clave: Sodalita; Alúmina; Membranas; Zeolita; Titania.

Abstract

Sodalite membranes were synthesized on the inner surface of porous Titania and alumina supports, using a continuous synthesis method. The results of weight gain allowed to show the formation of a material on the internal surface of the supports. Likewise, the X-ray diffraction analyzes corroborate a characteristic pattern for sodalite. The permeance tests showed a flow through the synthesized membranes proportional to the molecular size of the permeated gases (Knudsen diffusion permeation was the predominant one).

Keywords: Sodalite; Alumina; Membranes; Zeolite; Titania.

Resumo

Membranas de sodalita foram sintetizadas na superfície interna de suportes porosos de titânia e alumina, usando um método de síntese contínua. Os resultados de ganho de peso permitiram evidenciar a formação de um material na superfície interna dos suportes. Da mesma forma, as análises de difração de raios X corroboram um padrão característico para a sodalita. Os testes de permeação mostraram um fluxo através das membranas sintetizadas proporcional ao tamanho molecular dos gases permeados (a permeação por difusão de Knudsen foi a predominante).

Palavras-chave: Sodalita; Alumina; Membranas; Zeólito; Titania.

Introducción

Debido al efecto que supone la remoción selectiva de agua como subproducto de la reacción en la síntesis de ésteres, metanol, dimetil éter, dimetil carbonato, dietil carbonato y en la reacción de desplazamiento de agua, entre otros, sobre la conversión de estas reacciones. Diferentes metodologías, tales como la destilación heteroazeotrópica, la adición de agentes deshidratantes, y la utilización de reactores de membrana, han permitido alcanzar este objetivo [1]. Sin embargo, los altos consumos energéticos asociados a la destilación y la producción de residuos adicionales, la baja regeneración del adsorbente, y la potencial reacción de los catalizadores utilizados con los agentes deshidratantes empleados [2], hacen de los reactores de membrana una alternativa prometedora, que además de integrar los procesos de reacción y separación en una sola unidad, también reduce los costos de capital y mejora el rendimiento de la reacción. Los reactores de membrana pueden clasificarse como: reactores catalíticos de membrana inerte IMR (*Inert Membrane Reactor*), en el cual la membrana no reacciona con los reactivos o productos y reactores de membrana catalítica CMR (*Catalytic Membrane*

Reactor) en los que el catalizador está dentro de la membrana, de forma que la reacción y la separación se dan dentro de ella. Los reactores de membrana han sido empleados en diferentes procesos de separación tales como ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración, pervaporación y separación de gases. Específicamente, la separación de gases ha sido evaluada en presencia de membranas de naturaleza orgánica e inorgánica. Las membranas orgánicas tienen ventajas tales como flexibilidad, propiedades dieléctricas, ductilidad, buena capacidad de formación de película y procesabilidad [3]; sin embargo, estos materiales se han limitado principalmente a aplicaciones a baja temperatura (por ejemplo, la deshidratación de alcoholes [4]) debido a su baja estabilidad térmica, mecánica y/o química [5]. De otro lado, las membranas inorgánicas, tales como zeolita A [6], zeolita X [7], zeolita Y [8], silicalita [9], sodalita [10], ZSM-5 y mordenita [11], presentan alta resistencia térmica, rigidez, estabilidad química, resistencia mecánica y porosidad uniforme [12]; adicionalmente, el flux de gases a través de membranas inorgánicas es generalmente más alto [13]. Por estas razones las membranas inorgánicas son ampliamente utilizadas en aplicaciones tales como reactores catalíticos de membrana, producción de compuestos farmacéuticos y separación de mezclas líquidas y gaseosas [14]. Las membranas inorgánicas son generalmente películas cristalinas delgadas depositadas sobre soportes porosos, en forma de discos o tubos, de acero inoxidable [15], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17] o TiO_2 [18]. El soporte tiene como función suministrar resistencia mecánica, mientras que la película de material depositado (la cual constituye la membrana como tal), permite la separación mediante diferentes mecanismos, de acuerdo con las condiciones de presión y temperatura, tamaño de poro de la membrana y, especialmente, propiedades de las moléculas que permean (tamaño, diámetro cinético, calor de adsorción, entre otros) [19]. Diferentes mecanismos de transferencia de masa a través de las membranas inorgánicas porosas se muestran en la Figura 1 y se detallan a continuación.

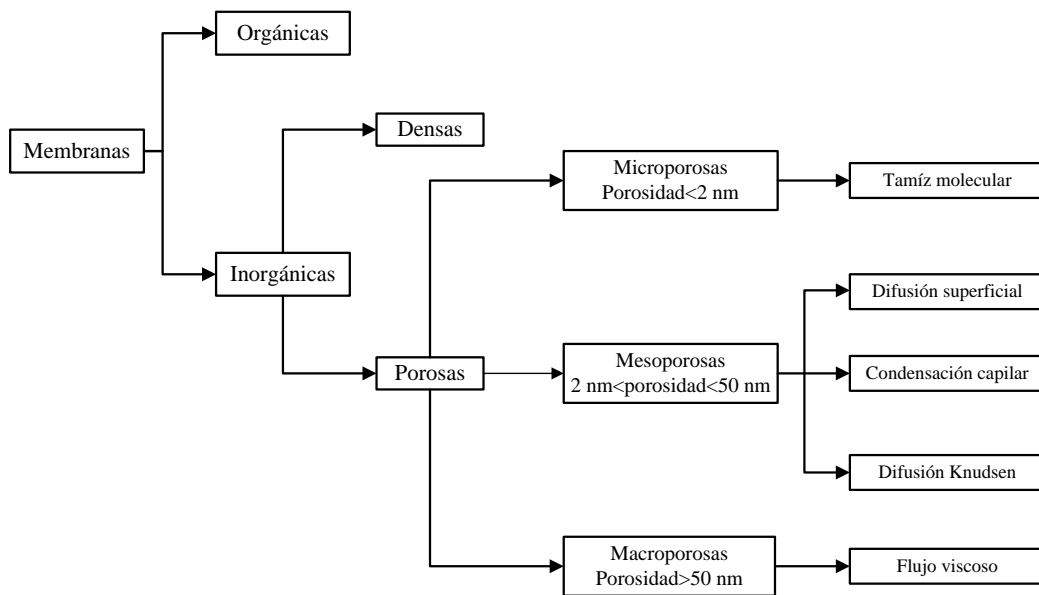


Figura 1. Mecanismos de transporte de masa a través de membranas inorgánicas porosas.

Tamiz molecular

Cuando el tamaño de poro de la membrana es muy pequeño (del orden del diámetro cinético de las especies de interés), la membrana solo permite el paso de las moléculas con un diámetro cinético menor que el diámetro de poro [20]. Este es un mecanismo altamente selectivo.

Difusión superficial

Tiene lugar cuando uno de los componentes a separar se adsorbe de forma preferencial en los poros del material inorgánico, dándose posteriormente la difusión a través de los sitios de adsorción. Puesto que las moléculas de la especie adsorbida tienden a bloquear total o parcialmente la entrada de otras moléculas a los poros, es un mecanismo parcialmente selectivo [21].

Condensación capilar

Este mecanismo puede presentarse en mezclas de gases con vapores condensables. Cuando la presión a través de la membrana es menor a la presión de saturación del vapor, se da la condensación preferencial del componente que está en mayor concentración. El componente condensado en los poros es evaporado a baja presión en el otro lado de la membrana, alcanzándose alta selectividad [22].

Flujo Knudsen

Cuando el tamaño de los poros es menor que la trayectoria libre media de las moléculas [23], estimada a partir de la teoría cinética de los gases, la frecuencia de colisiones molécula – pared es mayor a la de colisiones molécula – molécula y la permeación es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular del gas, teniendo menor flux los componentes más pesados. Además, la permeación es directamente proporcional a la temperatura e independiente de la presión [24].

Flujo viscoso

Es un mecanismo de transporte no selectivo observado en membranas porosas. En concreto, el choque entre las moléculas es más frecuente que su choque contra la pared de la membrana, dando como resultado que la permeación a través de la membrana esté determinada por la viscosidad de los gases, teniendo menor flux los componentes más viscosos. En este mecanismo la permeación aumenta con la presión y disminuye con la temperatura [25].

Como se mencionó anteriormente, las membranas inorgánicas se fabrican generalmente como películas delgadas sobre discos o tubos porosos. En el caso de soportes tubulares, las membranas se preparan comúnmente en la superficie externa del soporte con o sin una etapa de siembra previa; sin embargo, el crecimiento de la membrana en la superficie interior del soporte tubular tiene importantes ventajas, tales como la mayor protección contra daños mecánicos y físicos durante su manipulación, al igual que un aumento en el flux y un menor requerimiento de catalizador en la aplicación de reactores catalíticos de membrana. La metodología de síntesis hidrotermal en sistemas por lotes, es la más comúnmente usada para la síntesis de membranas de sodalita [26] sobre películas delgadas de acero inoxidable, soportes planos y/o tubulares de alúmina o titania, en este proceso, la síntesis suele llevarse a cabo con o sin siembra de semilla, sin embargo, en esta, se hace difícil controlar el espesor de la capa de membrana y la orientación de los cristales, los valores de permeación y/o selectividad pueden ser muy pequeños para aplicaciones prácticas. Como una alternativa a la síntesis por lotes se han estudiado sistemas de flujo semicontinuo y continuo, los cuales facilitarían el control del espesor de la membrana y la uniformidad, a la vez que proporcionarían una alta selectividad y un elevado factor de separación [27]. El propósito de este trabajo es evaluar el uso del método continuo en para la preparación de membranas de sodalita sobre la superficie interna de soportes de TiO_2 y Al_2O_3 . Las membranas fueron caracterizadas sembrando ganancia de peso, permeación de gases, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Materiales y métodos

Preparación de las membranas

Las membranas se sintetizaron en la superficie interior de soportes tubulares comerciales (*ATECH Innovations*) de óxido de titanio TiO_2 (tamaño promedio de poro de 0,05 micras, DI = 0,7 cm, DE = 1,0 cm) y alfa alúmina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tamaño medio de poro de 0,2 y 0,8 micras, DI = 0,7 cm, DE = 1,0 cm). El proceso de preparación de las membranas se llevó a cabo en tres etapas: pretratamiento de los soportes, preparación del gel de síntesis y síntesis de las membranas. Estas etapas se describen a continuación.

Pretratamiento de los soportes

Con el propósito de eliminar cualquier tipo de impurezas, previo a la síntesis, los soportes se trataron en un baño de ultrasonido con acetona durante 30 min (dos lavados consecutivos) y con agua desionizada durante 30 min (dos lavados consecutivos). Después del lavado los soportes se secaron a 100 °C durante 12 horas. Para el sembrado primario, una dispersión (500 ppm) de sodalita previamente sintetizada (malla < 400), se hizo fluir a través de la superficie interior de los soportes tubulares; con el objetivo de depositar cristales semilla que permitan el posterior crecimiento de la sodalita. La ganancia en peso por sembrado *SWG* (de sus iniciales en inglés *Seeding Weight Gain*) [mg/cm^2] se calculó como, tal como se describe en la Ec. (1), la cual fue descrita previamente por Pera-Titus y colaboradores[27] .

$$SWG = \left[\frac{\text{peso después sembrado (mg)} - \text{peso antes sembrado (mg)}}{\text{área superficial (cm}^2\text{)}} \right] \quad (1)$$

Donde,

Área superficial = $\pi * D * L$, y D (diámetro interno) = 0,7 cm, L (longitud) = 6, 12 ó 25 cm.

Preparación del gel de síntesis

El gel precursor (composición molar 1,0 Al_2O_3 : 2,0 SiO_2 : 5 Na_2O : 1000 H_2O) se preparó siguiendo una metodología previamente reportada por Pera-Titus y colaboradores [2], mediante la mezcla de las soluciones precursoras de alúmina y sílica: la solución de alúmina se preparó disolviendo la cantidad

requerida de Al_2O_3 y NaOH en la mitad del volumen total requerido de H_2O a 373 K, con agitación vigorosa durante 30 min; la solución de sílica se preparó disolviendo la cantidad requerida de SiO_2 en el resto de H_2O a 323 K, con agitación vigorosa durante 30 min; a continuación se añadió la solución de sílica en tres pasos consecutivos a la solución de alúmina (previamente enfriada a 323 K), con agitación vigorosa; la mezcla resultante se dejó por 3 horas en agitación vigorosa, y luego se filtró a 323 K; finalmente, la síntesis de la membrana comenzó inmediatamente después de la preparación del gel con el fin de evitar su envejecimiento.

Síntesis de las membranas

El gel precursor se alimentó al soporte desde un recipiente situado por encima de éste, Figura 2 (usando la gravedad como fuerza impulsora), con una velocidad de flujo entre 3 y 5 ml/min. El recipiente de almacenamiento del gel de síntesis se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente. El proceso de síntesis se efectuó bajo temperatura controlada (363 K) y a presión atmosférica. Al final del proceso de síntesis (6 horas), se retiró la membrana, se lavó con agua hirviendo hasta pH 7 y se secó en un horno a 373 K durante 12 horas. La síntesis de la membrana se efectuó durante tres ciclos de reacción, consistiendo cada ciclo en la preparación de gel fresco, flujo del gel sobre la membrana (6 horas), y posterior lavado y secado.

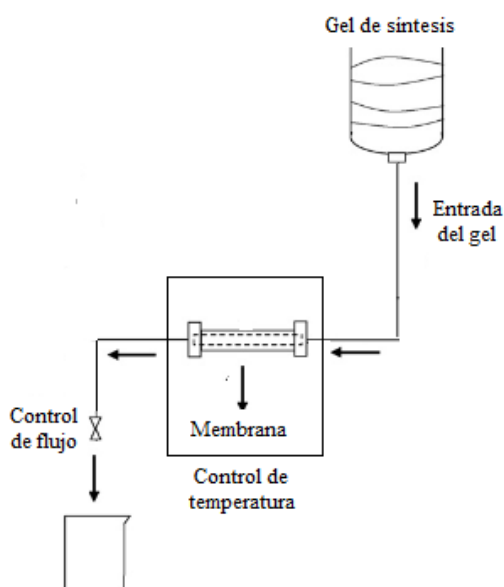


Figura 2. Recursos Propios “Dispositivo experimental para la síntesis de las membranas”.

El grado de cubrimiento del soporte se cuantificó en términos de la ganancia en peso WG (de sus iniciales en inglés *Weight Gain*) [mg/cm^2], Ec. (2), descrita previamente por Pera-Titus y colaboradores[27].

$$WG = \left[\frac{\text{peso después síntesis (mg)} - \text{peso antes síntesis (mg)}}{\text{área superficial (cm}^2\text{)}} \right] \quad (2)$$

Caracterización de las membranas

Permeación de gases

La Figura 3 muestra el montaje experimental para evaluar la permeación de gases individuales. La permeabilidad (J) para cada gas a una temperatura dada se calculó de acuerdo con la Ec. (3). El gas de interés (He , H_2 , N_2 y $n\text{-C}_3\text{H}_8$) se alimentó el módulo de permeación (Pervatech) a una presión fija, y luego se midió el flujo volumétrico (Q) del gas a través de la membrana. Descrito previamente por Arbeláez y colaboradores[29].

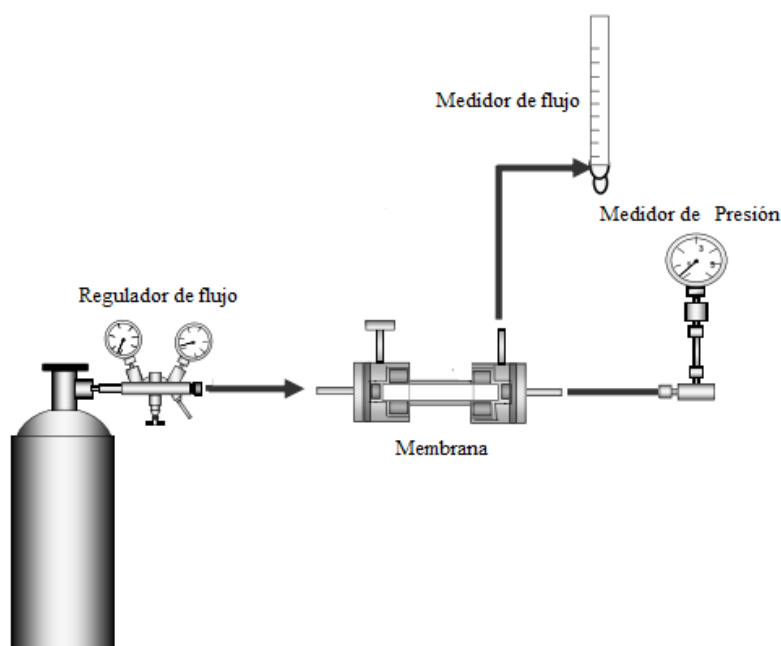


Figura 3. Recursos Propios “Montaje experimental para la medición de permeación de gases en las membranas sintetizadas”.

$$J = \frac{N}{A\Delta P} \quad (3)$$

Donde N es el flujo molar a través de la membrana (el flujo volumétrico medido se convirtió a flujo molar asumiendo comportamiento de gases ideales, y realizando la respectiva corrección por presión

y temperatura); A representa el área de permeación de la membrana y ΔP representa la caída de presión a través de la membrana.

Con el propósito de eliminar el agua adsorbida, antes de las mediciones de permeación las membranas se secaron a 100 °C durante 24 horas.

Difracción de rayos X (XRD)

Puesto que no fue factible analizar por XRD directamente el interior de los tubos, se raspó el material depositado en la superficie interior del soporte. Para ello la membrana (a la cual previamente se le midió la permeación) se cortó en tres secciones longitudinales, y en cada sección se hizo un corte transversal: una de las dos secciones obtenidas se raspó con un material cerámico inerte y la otra sección se conservó para análisis de microscopía electrónica de barrido. El material raspado se analizó con un difractómetro Siemens D500 usando radiación CuK ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$) en el rango $2\theta = 5 - 40^\circ$ con un tamaño de paso de $0,05^\circ$ a razón de $1^\circ/\text{min}$.

Microscopía electrónica de barrido

Los análisis de microscopía electrónica de barrido y de energía dispersiva de rayos X de la sección transversal de la membrana se tomaron en un microscopio JEOL 5400. Las membranas se cortaron y embebieron en resina polimérica, y luego se pulieron con una pulidora (Buehler) equipada con papel de lija #400, 500, 600, 800, 1200 y 2400. Finalmente, las muestras fueron limpiadas en un baño de ultrasonido con agua desionizada y se secaron a 343 K durante 12 h. Antes del análisis, las muestras fueron recubiertas por pulverización catódica con oro en un equipo TELSTAR Emitech K-500.

Resultados y discusión

Ganancia en peso por sembrado y ganancia en peso

Tabla 1. Enumera el aumento de peso de siembra (SWG), peso ganancia (WG) y penetración de N₂ de las membranas de zeolita A preparado; resultados de la penetración de N₂ en el desnudo.

soporte	SWG	WG
Al ₂ O ₃ 0.2	20.55	
Al ₂ O ₃ 0.8	14.24	
TiO ₂	10.67	

El soporte también se incluye como comparación. Permeabilidad N2 del soporte eran dos órdenes de magnitud más alto que el de todas las membranas, lo que sugiere que la superficie interna de los soportes estaba completamente saburral. El SWG en los soportes de Al2O3 parece ser inversamente proporcional al tamaño medio de poro, que puede indicar que la deposición de cristales de siembra es favorecida en poros de menor tamaño del soporte. Sin embargo, una correlación directa entre SWG y WG no se evidencia; por ejemplo, la membrana la capa es mayor en Al-0.8-6 (WG = 12.77 mg / cm2) que en Al-0.2-6 (WG = 7.46 mg / cm2) a pesar de menor SWG en el primero (0.43 y 0.67 mg / cm2, respectivamente). Por otro lado, el mayor WG como, así como la menor penetración de N2 en los soportes de Al2O3 con respecto a los soportes de TiO2 sugeriría que la alúmina es un soporte más apropiado para la membrana preparación. Además, la permeabilidad N2 similar mostrado por muestras Al-0.2-6, Al-0.2-12 y Al-0.2-25 señalaría la reproducibilidad y escalabilidad del método.

Difracción de rayos X

La Figura 4 muestra los difracto gramas de las membranas de sodalita sintetizada sobre los diferentes soportes de Al2O3 y TiO2

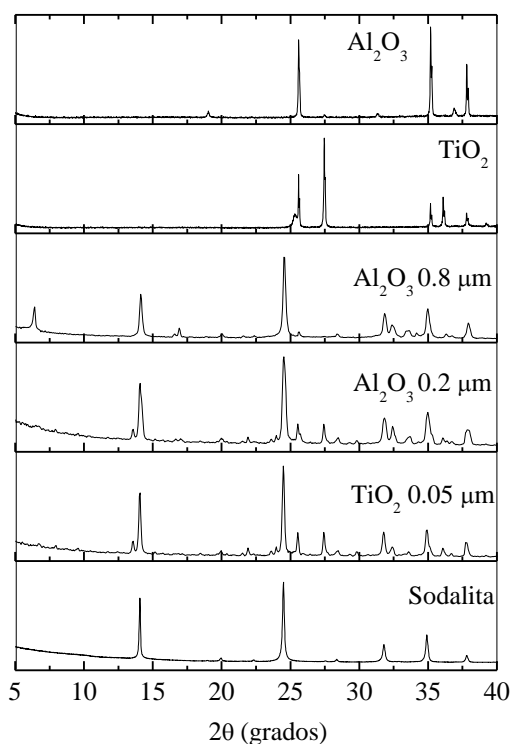


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de las membranas de sodalita sintetizadas. Soportes de 25 cm de longitud; el difractograma de los soportes (TiO2 y Al2O3), y el patrón de difracción de la zeolita pura se incluyen para efectos de comparación. μm: micras.

Los resultados de la Figura 4 indican que el material depositado es diferente a las fases anatasa ($2\theta = 25,4^\circ, 37,8^\circ$ - JCPDS 21-1272) o rutilo ($2\theta = 27,4^\circ, 36,1^\circ$ - JCPDS 21-1276), presentes en el soporte de TiO_2 , y a la fase α del soporte de Al_2O_3 ($2\theta = 25,6^\circ, 35,2^\circ$ y $37,8^\circ$ - JCPDS 88-0826), sugiriendo un completo cubrimiento del interior de los soportes. De otra parte, la comparación con el patrón de difracción de rayos X de la sodalita sintetizada, muestra que los principales picos de difracción en el interior de los soportes correspondieron a la sodalita, cuyas líneas de difracción características se encuentran en $2\theta = 14,2^\circ$ (110), $20,1^\circ$ (200), $24,6^\circ$ (211), $31,9^\circ$ (310) y $35,1^\circ$ (222). Estos resultados confirman la formación de esta sodalita sobre la superficie interna de los soportes.

Permeación de gases

La permeación de gases permanentes (es decir, no condensables a condiciones ambiente) se utilizó para elucidar el mecanismo de permeación presente en las membranas sintetizadas. El peso molecular y diámetro cinético de los gases usados (hidrógeno, helio, nitrógeno y *n*-propano) se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. Propiedades de los diferentes gases utilizados en los experimentos de permeación.

Gas	Hidrógeno	Helio	Nitrógeno	Propano
Diámetro cinético (nm)	0,29	0,26	0,36	0,43
Peso molecular (g/mol)	1,01	4,00	14,01	44,00

Las membranas de sodalita soportadas en TiO_2 también presentaron una relación lineal entre la permeabilidad y el inverso de la raíz cuadrada del peso molecular, mientras que las membranas soportadas sobre Al_2O_3 no tuvieron dicha tendencia. Por tanto, la difusión de Knudsen no sería el mecanismo predominante en las membranas de sodalita soportadas en alúmina. Adicionalmente, en todas las membranas de sodalita se observó una disminución de la permeancia de los gases con el aumento del diámetro cinético, Figura 5. Esta tendencia no puede ser atribuida completamente a un fenómeno de tamiz molecular en las membranas sintetizadas, ya que permean moléculas con diámetros cinéticos ligeramente mayores (nitrógeno) y menores (helio e hidrógeno) que el diámetro de poro de la sodalita, lo que sugiere la presencia de defectos en la membrana. Para el caso de las membranas soportadas en TiO_2 , también se observó una disminución de la permeancia de los gases con el aumento del diámetro cinético; sin embargo, la permeación del propano (diámetro cinético = 0,43 nm),

componente que no atravesó la membrana preparada sobre alúmina, apunta a la presencia de una mayor cantidad de defectos en la película soportada en TiO_2 .

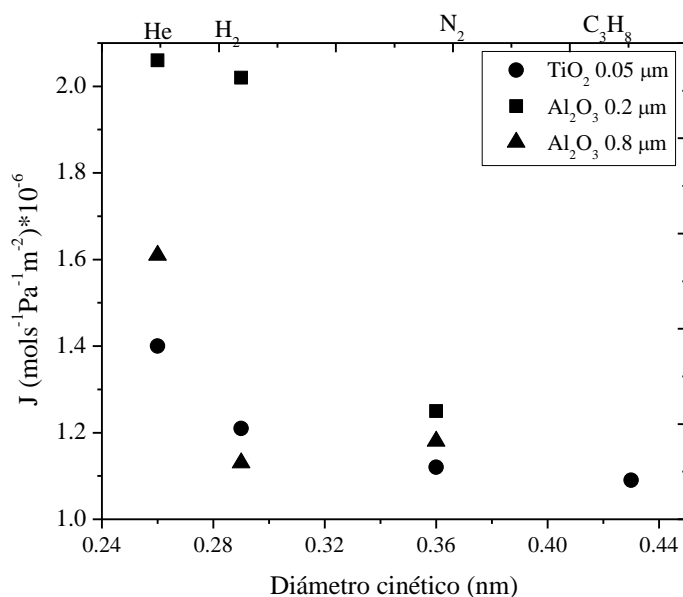


Figura 5. Permeabilidad de gases permanentes a través de las membranas de sodalita sintetizadas.

Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las membranas de zeolita sintetizadas se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido, Figura 61. Las micrografías tomadas en diferentes puntos de la misma membrana de Zeolita A soportada en TiO_2 , Figura 61 (a), (b) y (c), mostraron la presencia de una capa homogénea y continua sobre el soporte. Además, el análisis EDX indicó que las fracciones atómicas, Si: Al=1,0:1,08, corresponden a la Zeolita A. El espesor medio de la membrana es de 16,3 μm. Estos resultados permiten concluir que se logró sintetizar una capa uniforme a lo largo de toda la longitud de la membrana (25 cm).

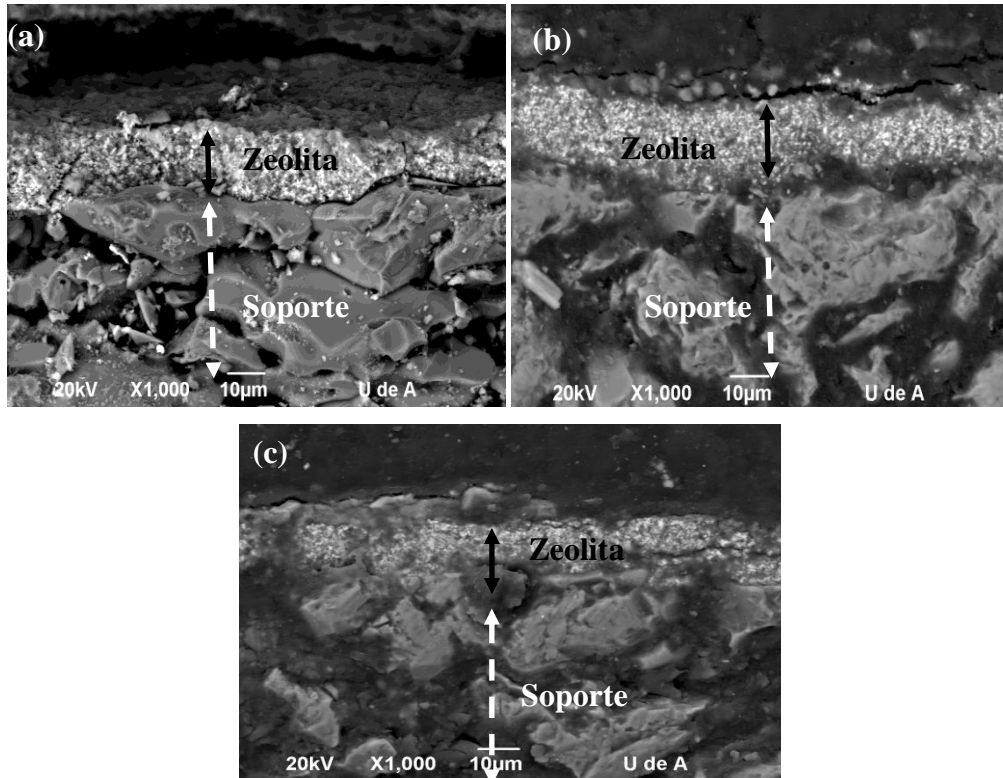


Figura 6. Micrografías de las membranas de zeolita A, sintetizadas sobre TiO_2 . Sección central del soporte (a), y extremos (b) y (c), de la membrana de 25 cm de longitud.

Adicionalmente, en la Figura 62, se muestran las micrografías de las membranas de zeolita A, soportadas en (a) TiO_2 0.05 μm , (b) Al_2O_3 0.8 μm y (c) Al_2O_3 0.2 μm . Aunque en todos los soportes se logró sintetizar una capa uniforme de zeolita A, se observó un desprendimiento de la capa de zeolita sobre Al_2O_3 0.8 μm , ocasionado, probablemente, por el pretratamiento de la muestra antes del análisis SEM. El análisis EDX confirmó que el Si y Al se encuentran distribuidos uniformemente en el recubrimiento, mientras que el Na se ubica preferencialmente la parte inferior del recubrimiento, probablemente por una mayor afinidad de este con la alúmina presente en el soporte. Las membranas de zeolita A presentan espesores promedio de 20, 80 y 60 μm , sobre los soportes de TiO_2 , Al_2O_3 0.2 μm y Al_2O_3 0.8 μm , respectivamente, sugiriendo que el tipo de soporte influye en el espesor de la membrana; por ejemplo, el mayor espesor en las membranas de Al_2O_3 indicaría una mejor interacción alúmina (del soporte)-alúmina (de la zeolita), pero en este trabajo no se profundizó en este tema.

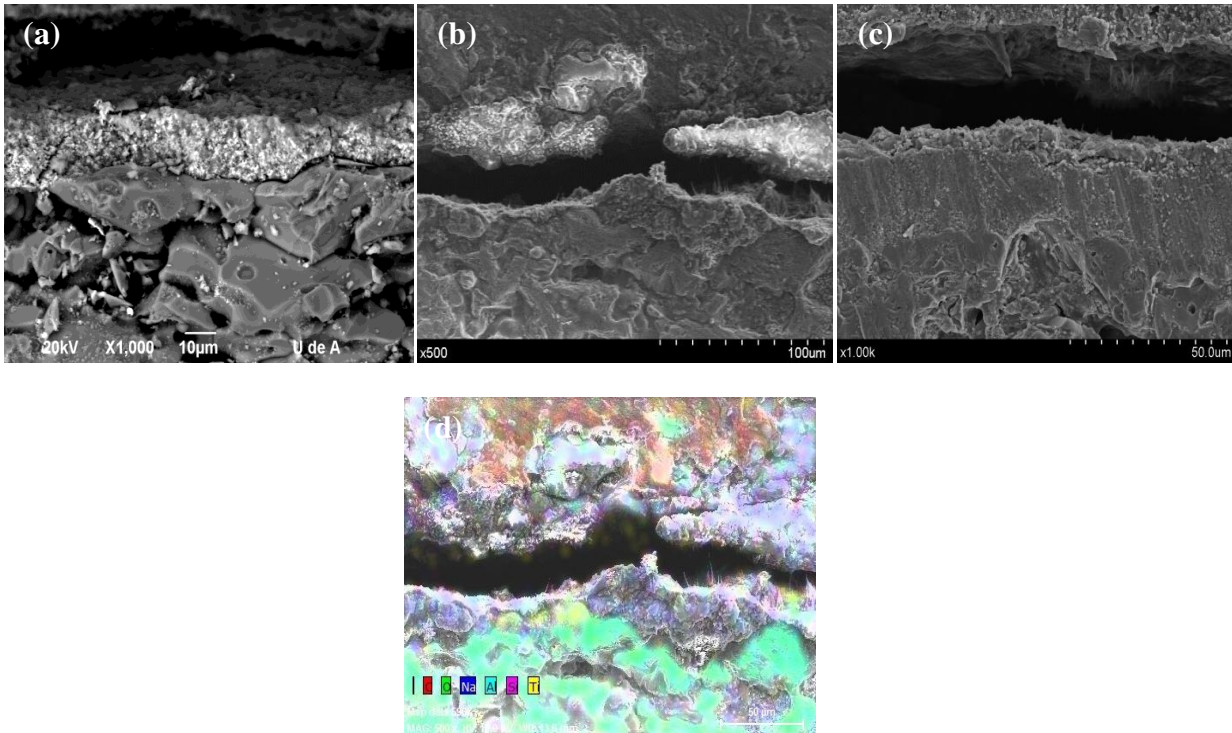


Figura 7. Micrografías SEM de las membranas de zeolita A sintetizadas. (a) TiO_2 0.05 μm , (b) Al_2O_3 0.8 μm y (c) Al_2O_3 0.2 μm , y (d) análisis EDX correspondiente a (b).

La Figura muestra las micrografías de la membrana de sodalita sintetizada sobre el soporte de TiO_2 con 25 cm de longitud. Al igual que en las membranas de zeolita A, se aprecia la presencia de una película uniforme sobre el soporte, con un espesor promedio de 53 μm . Los resultados del análisis químico elemental del recubrimiento, realizados mediante EDX, mostraron una relación promedio de Si:Al de 0,93, valor acorde a lo esperado para la sodalita, en la línea de los resultados encontrados por difracción de rayos X. Adicionalmente, la Figura, muestra los resultados de las membranas de sodalita soportadas (a) TiO_2 0.05 μm , (b) Al_2O_3 0.8 μm , (c) Al_2O_3 0.2 μm . Al igual que en las membranas de zeolita A, se evidenciaron películas uniformes con relaciones Si: Al de 0,96, para el soporte Al_2O_3 0.8 μm y 0,98 en el soporte Al_2O_3 0.2 μm acordes con la composición química de la sodalita; sin embargo, para la membrana de sodalita preparada sobre el soporte de Al_2O_3 0.8 μm se presentó un desprendimiento de la capa de sodalita, sin embargo, un análisis químico de la misma, verificado por EDX, Figura (d), mostró que el material desprendido contiene una composición promedio de Si:Al 0,97, similar a la encontrada en el material no desprendido, acorde a la composición típica de la sodalita.

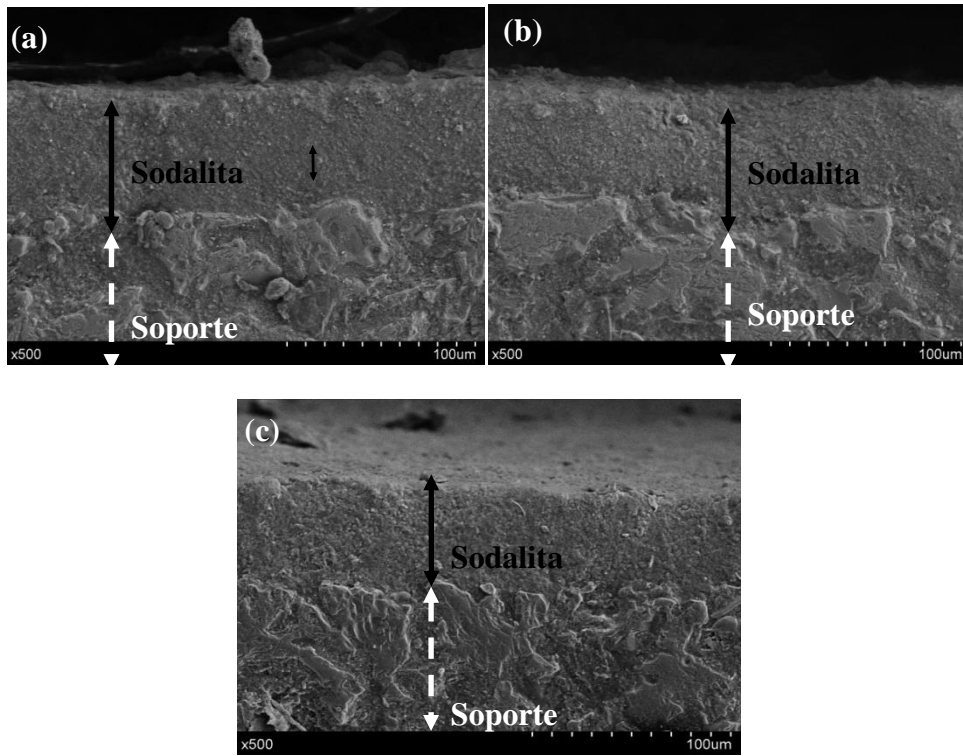


Figura 8. Micrografías de las membranas de sodalita sintetizadas sobre TiO_2 . Sección central (a), y extremos (b) y (c) de la membrana de 25 cm de longitud.

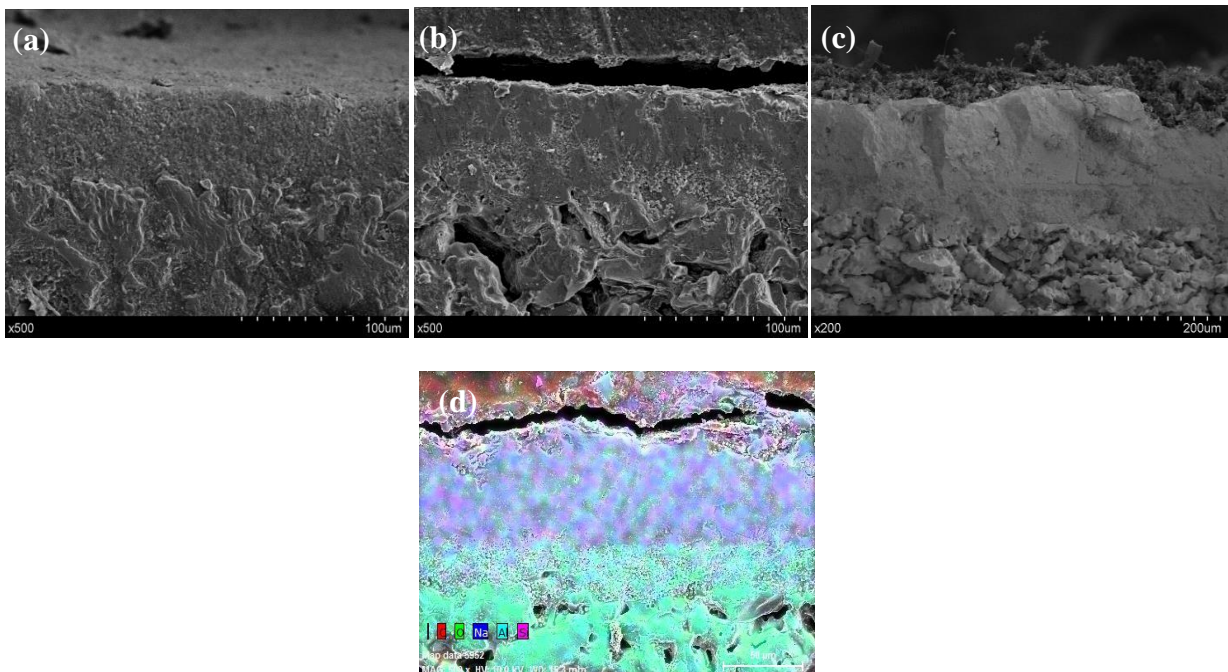


Figura 9. Micrografías de las membranas de sodalita sintetizadas. (a) TiO_2 0.05 μm , (b) Al_2O_3 0.8 μm , (c) Al_2O_3 0.2 μm , (d) (c) Al_2O_3 0.2 μm

Los espesores promedio de la capa de sodalita sintetizada sobre TiO_2 , Al_2O_3 0,2 μm y Al_2O_3 0,8 μm estuvieron alrededor de 70, 80 y 200 μm , respectivamente, siguiendo la misma tendencia observada en la membrana de zeolita A; sin embargo, al igual que en los materiales zeolíticos, no se profundizó en el estudio de dicha relación, lo que puede ser tema de un trabajo futuro.

Conclusiones

Se sintetizaron membranas de sodalita sobre la superficie interna de soportes cilíndricos de titania y alúmina mediante un sistema de flujo continuo. Los resultados de ganancia en peso por sembrado evidenciaron un aumento en el peso de los soportes lo cual estuvo relacionado con la formación de un nuevo material sobre la superficie interna de los mismos. Así mismo, los análisis de difracción de rayos X permitieron evidenciar la presencia de una estructura cristalina correspondientes con las líneas de difracción de la sodalita en todos los soportes sintetizados, de hecho, se observó una mejor cristalinidad en los soportes de alúmina sugiriendo una mejor compatibilidad con la sodalita. El análisis de microscopia electrónica de barrido evidenció la formación de una capa homogénea y continua en toda la longitud del soporte. Los resultados de la permeabilidad de propano (C_3H_8) indicaron la presencia de algunos defectos en la capa de zeolita sintetizada. Los resultados experimentales muestran el potencial de los materiales sintetizados para la separación de mezclas gaseosas.

Referencias

- [1] K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, and a. S. Kovvali, "Membrane in a Reactor: A Functional Perspective," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 3715–3737, Oct. 1999.
- [2] I. F. J. Vankelecom, "Polymeric Membranes in Catalytic Reactors," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 10, pp. 3779–3810, Oct. 2002.
- [3] C. E. Powell and G. G. Qiao, "Polymeric CO_2/N_2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," *J. Memb. Sci.*, vol. 279, no. 1–2, pp. 1–49, Aug. 2006.
- [4] I. Sereewatthanawut, A. T. Boam, and A. G. Livingston, "Polymeric Membrane Nanofiltration and Its Application to Separations in the Chemical Industries," *Macromol. Symp.*, vol. 264, no. 1, pp. 184–188, Mar. 2008.
- [5] X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation : A Review," no. i, pp. 1048–1066, 1997.
- [6] J. Caro and M. Noack, "Zeolite membranes – Recent developments and progress," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 215–233, Nov. 2008.

- [7] L. Sandström, M. Palomino, and J. Hedlund, “High flux zeolite X membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 171–177, May 2010.
- [8] L. R. Geilens, W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven, and C. Scheikunde, “On the nature of the charged silver clusters in zeolites of type A, X and Y,” vol. 1, pp. 11–18, 1981.
- [9] X. Lin, H. Kita, and K. Okamoto, “Silicalite Membrane Preparation, Characterization, and Separation Performance,” pp. 4069–4078, 2001.
- [10] S. Khajavi, J. C. Jansen, and F. Kapteijn, “Application of a sodalite membrane reactor in esterification—Coupling reaction and separation,” *Catal. Today*, vol. 156, no. 3–4, pp. 132–139, Oct. 2010.
- [11] M. P. Bernal, E. Piera, J. Coronas, M. Menéndez, and J. Santamar, “Mordenite and ZSM-5 hydrophilic tubular membranes for the separation of gas phase mixtures,” vol. 56, pp. 221–227, 2000.
- [12] M. E. Davis, “for emerging applications,” vol. 417, no. June, pp. 813–821, 2002.
- [13] L. T. . Au and K. . Yeung, “An investigation of the relationship between microstructure and permeation properties of ZSM-5 membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 194, no. 1, pp. 33–55, Nov. 2001.
- [14] M. Daramola, E. Aransiola, and T. Ojumu, “Potential Applications of Zeolite Membranes in Reaction Coupling Separation Processes,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2101–2136, Oct. 2012.
- [15] X. Xu, Y. Bao, C. Song, W. Yang, J. Liu, and L. Lin, “Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 249, no. 1–2, pp. 51–64, Mar. 2005.
- [16] A. Huang and W. Yang, “Electrophoretic technique for hydrothermal synthesis of NaA zeolite membranes on porous α -Al₂O₃ supports,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 4, pp. 657–665, Apr. 2007.
- [17] a. W. C. van den Berg, L. Gora, J. C. Jansen, M. Makkee, and T. Maschmeyer, “Zeolite A membranes synthesized on a UV-irradiated TiO₂ coated metal support: the high pervaporation performance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 224, no. 1–2, pp. 29–37, Oct. 2003.
- [18] C. S. Cundy and P. a. Cox, “The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 1–78, Jul. 2005.
- [19] W. R. Bowen and H. Mukhtar, “Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 112, no. 2, pp. 263–274, Apr. 1996.
- [20] D. M. Ruthven, “Diffusion through Porous Media : Ultrafiltration, Membrane Permeation and Molecular Sieving,” vol. 11, no. 2009, pp. 1–2.
- [21] J. G. Wijmans and R. W. Baker, “The solution-diffusion model: a review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 1–21, Nov. 1995.
- [22] J. M. Benito and A. Conesa, “Cerámica y Vidrio,” no. 7, pp. 829–842.

- [23] E. S. P. B. V, K. Keizer, R. J. V. A. N. Vuren, and A. J. Burggraaf, "GAS SEPARATION MECHANISMS MODIFIED ~ _ Al₂O₃ MEMBRANES IN MICROPOROUS Introduction In the past few years a number of papers have been published concerning the preparation and characterization of microporous γ -alumina membranes Membranes with pore diameter," vol. 39, pp. 285–300, 1988.
- [24] A. Hernfindez, J. I. Calvo, P. Prfidanos, and F. Tejerina, "Pore size distributions in microporous membranes . A critical analysis of the bubble point extended method," vol. 7388, 1996.
- [25] M. a. Izquierdo-Gil, "Temperature influence on transport parameters characteristic of Knudsen and Poiseuille flows," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 22, pp. 5531–5539, Nov. 2008.
- [26] A. Akbar and A. Namini, "Synthesis and Seeding Time Effect on the Inter-Crystalline Structure of Hydroxy-Sodalite Zeolite Membranes by Single Gas (H₂ and N₂) Permeation," vol. 28, no. 4, pp. 1–12, 2009.
- [27] M. Pera-Titus, J. Llorens, F. Cunill, R. Mallada, and J. Santamaría, "Preparation of zeolite NaA membranes on the inner side of tubular supports by means of a controlled seeding technique," in *Catalysis Today*, vol. 104, no. 2–4, pp. 281–287, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.042.
- [28] M. Pera-Titus, R. Mallada, J. Llorens, F. Cunill, and J. Santamaría, "Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system," *J. Memb. Sci.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 401–409, Jul. 2006. doi: 10.1016/j.memsci.2005.11.026.
- [29] O. Arbelález, F. Bustamante, and A. L. Villa, "Synthesis at several length scales of zeolite A membranes using a continuous flow method," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 6, pp. 990–997, Apr. 2016, doi: 10.1080/01496395.2015.1135947.