

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ZEOLITA A

Oscar Arbeláez^{1*}, Natalia Realpe², Edwing Grajales², Felipe Bustamante³, Aída Luz Villa³

1: Estudiante de Doctorado, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

2: Estudiante de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

3: Profesor Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

*Contacto: oscarfelipe3@yahoo.es

RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron membranas de zeolita A sobre soportes tubulares porosos de TiO_2 y Al_2O_3 mediante un método continuo a 90°C y presión atmosférica. Las membranas se caracterizaron mediante difracción de rayos X y permeancia de gases. Los análisis de difracción de rayos X evidenciaron la formación de la zeolita 4A sobre los soportes y los análisis de permeancia de gases indicaron un mecanismo de flujo tipo Knudsen a través de las membranas sintetizadas.

Palabras Clave: *Síntesis de membranas, Zeolita A, Permeación de gases*

ABSTRACT

Zeolite membranes were synthesized on porous TiO_2 and Al_2O_3 tubular supports by a continuous method at 90°C and atmospheric pressure. The membranes were characterized by X ray diffraction and gas permeance. The X ray diffraction results evidenced the formation of zeolite 4A over different supports, and the permeation analysis indicated a Knudsen diffusion mechanism through the membranes.

Keywords: *Membrane synthesis, Zeolite A, Gas permeation*

1 INTRODUCCIÓN

La permeación de gases, la pervaporación, la ultrafiltración y la ósmosis inversa son procesos de separación con membranas, que cada vez tienen mayor aplicación en la industria petroquímica, de alimentos, farmacéutica, biotecnológica y en una variedad de usos medioambientales, como el tratamiento de aire contaminado y corrientes de gases y líquidos [1]. Las membranas se clasifican de acuerdo con su naturaleza como orgánicas e inorgánicas. Las de naturaleza orgánica son ampliamente usadas en la deshidratación de alcoholes; sin embargo, presentan baja estabilidad térmica, química y mecánica [2]. Las membranas de naturaleza inorgánica son más versátiles y presentan mayor estabilidad y resistencia al ataque químico [3]. Entre las membranas inorgánicas, las de zeolita 4A son las de mayor uso debido a su elevada cristalinidad, estructura bien ordenada, poros con tamaños moleculares definidos, resistencia al medio corrosivo y alta estabilidad mecánica, térmica y química; por lo tanto, las membranas de Zeolita 4A constituyen una tecnología prometedora debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de sensores, electrodos y en los procesos de separación de líquidos, gases y vapores [4]. Las zeolitas se pueden disponer como películas finas sobre un soporte poroso (TiO_2 , Al_2O_3 y acero inoxidable, principalmente) de geometría tubular o laminar, donde la capa de zeolita actúa como barrera

selectiva y el soporte poroso presta integridad mecánica, conformando una configuración de membrana con potencial aplicación en diferentes procesos de separación de gases. Con el propósito de buscar estrategias que permitan la separación de gases, en el presente trabajo se sintetizaron membranas de zeolita A por un método de flujo continuo sobre soportes tubulares comerciales de 25 cm de longitud y 7 mm de diámetro. Las membranas sintetizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X y pruebas de permeación de gases.

2 SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Tratamiento de los soportes

Se utilizaron tubos porosos de Al_2O_3 y TiO_2 como soportes para la síntesis de las membranas. Las características de los soportes se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características de los soportes utilizados

Soporte	Tamaño poro (μm)	Longitud (m)	D.I. (mm)	Área (cm^2)
TiO_2	0.05	0.25	7	54.9
Al_2O_3	0.2	0.25	7	54.9
Al_2O_3	0.8	0.25	7	54.9

Donde:

D.I. Diámetro interno

El tratamiento de los soportes incluyó dos lavados consecutivos en ultrasonido con agua y acetona durante 30 minutos; posteriormente al lavado, los soportes se secaron a 100°C por 12 horas.

2.2 Síntesis de las membranas

Las membranas de zeolita 4A se prepararon de acuerdo con un método en continuo reportado previamente [5]. Para la preparación del gel de síntesis ($1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3:1.8 \text{ SiO}_2:3.9 \text{ Na}_2\text{O}:270 \text{ H}_2\text{O}$) se usaron dos soluciones: A y B. La fuente de aluminio (solución A) se preparó disolviendo la cantidad requerida de Al_2O_3 y NaOH en agua (la cantidad de agua fue la mitad de la necesaria para el gel); la solución se agitó vigorosamente durante 30 min a 100°C y luego se enfrió a 50°C . La fuente de sílice (solución B) se preparó disolviendo la cantidad requerida de SiO_2 y la cantidad de agua restante, bajo agitación a 50°C . Después de la agitación, la solución B se adicionó lentamente a la solución A, a 50°C , de tal forma que se obtuviese un gel uniforme. El gel permaneció en agitación durante 1 hora a esta misma temperatura y luego se filtró al vacío. La síntesis de las membranas se efectuó mediante recirculación del gel a través de los soportes con un flujo de 4 mL/min y una temperatura constante de 90°C . Al final de la síntesis la membrana se lavó con abundante agua destilada y se secó por 12 horas a 100°C .

2.3 Caracterización de las membranas

Para la caracterización mediante difracción de rayos X, las membranas se cortaron en tres segmentos de igual longitud, los cuales fueron denominados extremo 1, extremo 2 y parte central. Los análisis se realizaron en un equipo Bruker Focus con $5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, usando radiación $\text{CuK}\alpha 1$

operado a 45 kV, 40 mA y con un tamaño de paso de 0.014 usando un tiempo de conteo de 1 s por punto. La permeancia de los soportes y las membranas sintetizadas se llevó a cabo utilizando He, N₂, O₂, propano e H₂ entre 25 y 150°C. La permeancia J (ecuación 1) a una temperatura dada, se determinó midiendo el flujo volumétrico y la presión en el permeado y el retenido.

$$J = \frac{n}{\Delta PA} \quad (1)$$

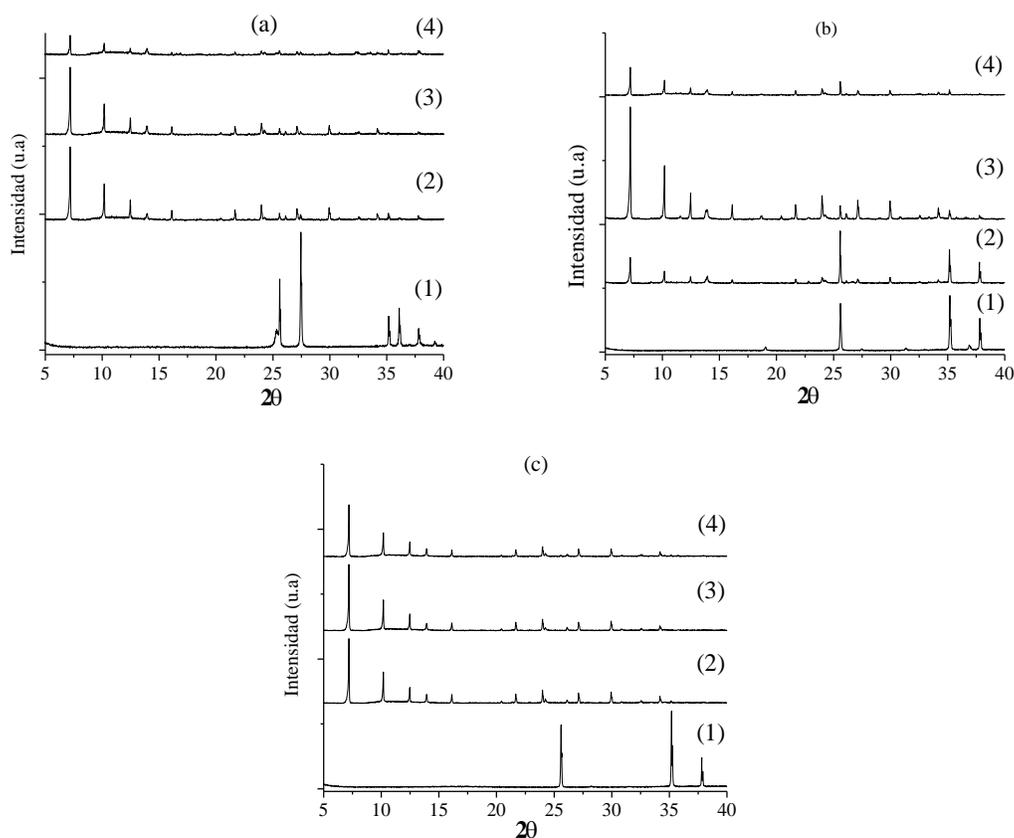
n : flujo molar a través de la membrana (mol/s)

ΔP : diferencia de presión a través de la membrana (Pa)

A : área de la membrana (m²)

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de difracción de rayos X de las membranas sintetizadas se muestran en la figura 1.



(1) Soporte, (2) Extremo 1, (3) Extremo 2y (4) Parte central

Figura 1. Patrones de difracción de rayos X para las membranas de zeolita 4A sintetizadas sobre soportes de (a) TiO₂ 0.05 μm, (b) Al₂O₃ 0.2 μm y (c) Al₂O₃ 0.8 μm

La figura 2 muestra el espectro de difracción correspondiente a la zeolita patrón (zeolita 4A comercial), cuyas señales más representativas se observan en todos los tres soportes, confirmándose así la formación de una capa uniforme de zeolita A sobre TiO₂ y Al₂O₃ y la

ausencia de contaminantes o de otro tipo de zeolitas. Sin embargo, es necesario verificar que la membrana se encuentre libre de defectos (grietas, poros no zeolíticos, etc.) y adicionalmente determinar el tipo de mecanismo de difusión de los gases a través del sistema; para ello se evaluó la permeación de diferentes gases. Para describir el mecanismo de difusión a través de la membrana se efectuaron experimentos de permeación utilizando He, H₂, N₂, O₂ y propano cuyos diámetros cinéticos son 0.26, 0.29, 0.346, 0.364 y 0.43 nm [7], respectivamente. Los resultados (figura 3) indican que la permeación de los gases es inversamente proporcional a su diámetro cinético, lo cual indica que un aumento en el diámetro cinético de los gases genera una disminución de la permeación a través de la zeolita sintetizada; no obstante, la diferencia en permeación no es lo suficientemente significativa para concluir que el mecanismo dominante sea el de tamizaje molecular. De otra parte, para los soportes de Al₂O₃ (diámetros de poro 0.2 μm y 0.8 μm) se observó una tendencia lineal de la permeancia de los gases con el inverso de la raíz cuadrada de su peso molecular (ver figura 4), sugiriendo un mecanismo de difusión de tipo Knudsen a través de los poros de la membrana, en el cual la permeancia disminuye con el aumento del peso molecular del gas. Adicionalmente, los datos de permeación a través de la membrana soportada en TiO₂ (diámetro de poro 0.05 μm) no son tan conclusivos (pues el factor de correlación es bajo, del orden de 0.7), lo cual sugiere que el flujo de tipo Knudsen no es el único mecanismo de transporte presente en esta membrana.

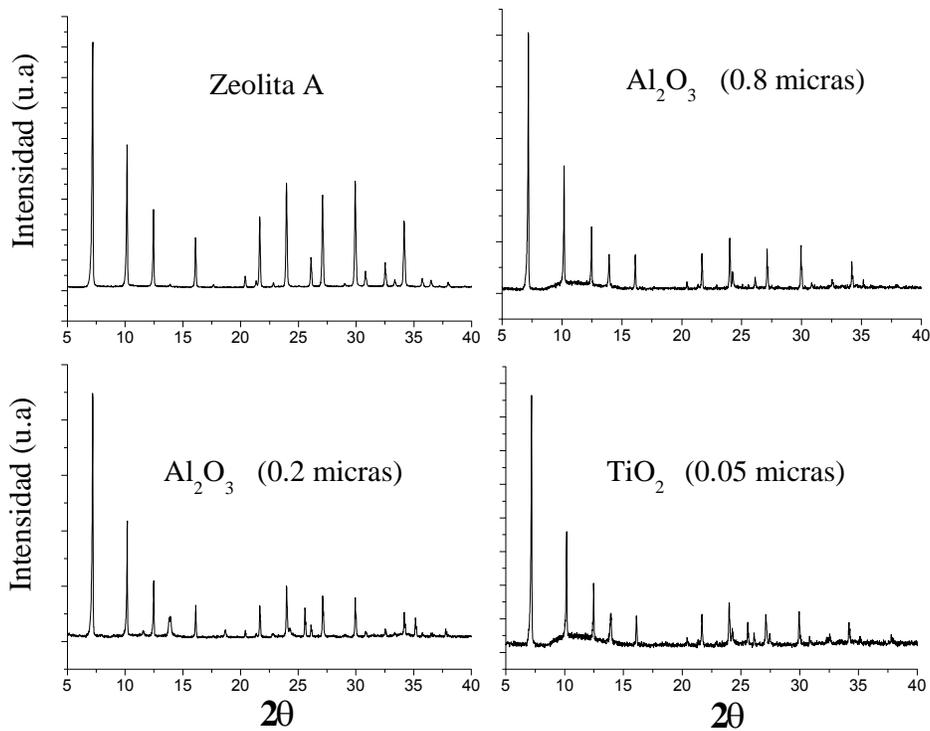


Figura 2. Difracción de rayos X para las membranas de zeolita A sintetizadas y para la zeolita 4A comercial

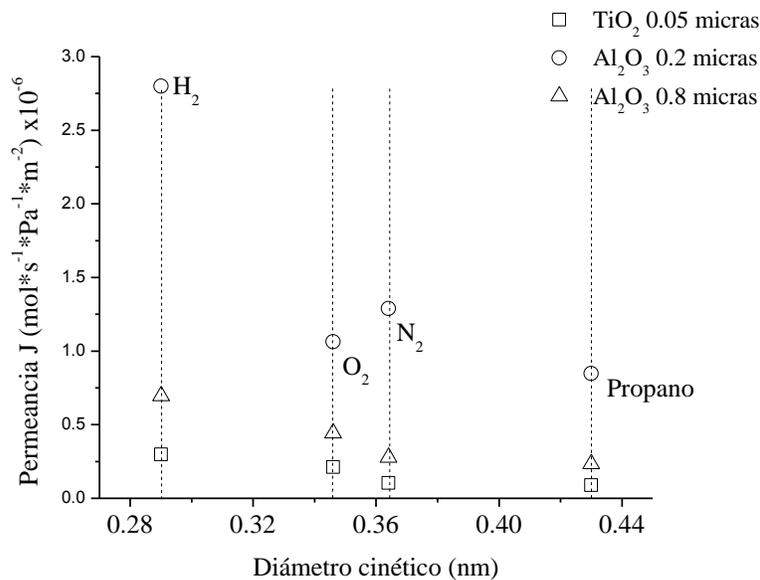


Figura 3. Permeancia de gases de las membranas de zeolita A sintetizadas

De acuerdo con los resultados de la figura 4, la membrana de Al₂O₃ con un diámetro de poro de 0.2 μm sería un soporte más adecuado para la separación de moléculas, debido a la mayor diferencia de la permeación entre las moléculas de mayor (propano) y menor peso molecular (He y H₂).

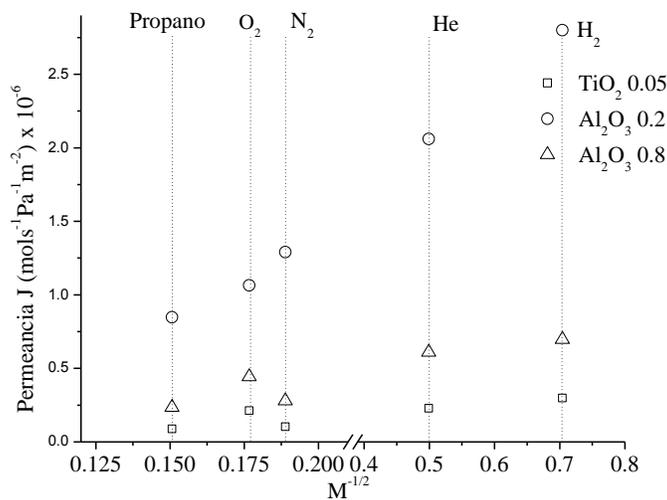


Figura 4. Permeancia de gases de las membranas de zeolita A como función del inverso de la raíz cuadrada del peso molecular M de los gases.

Finalmente, la figura 5 muestra que la permeancia de los gases es directamente proporcional a la temperatura, indicando que la expansión térmica del soporte puede incrementar el número de poros no zeolíticos.

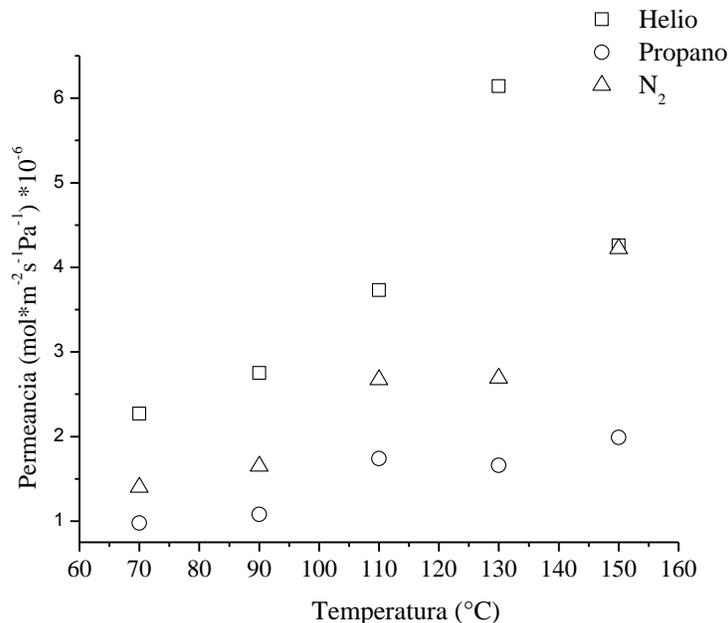


Figura 5. Permeancia de la membrana de zeolita A sintetizada sobre TiO₂ en función de la temperatura.

4 CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron membranas de zeolita A sobre soportes tubulares de TiO₂ y Al₂O₃. Los análisis de difracción de rayos-X mostraron la formación del material deseado (zeolita 4A) con una estructura cristalina bien definida y libre de impurezas. Los resultados de permeación de gases indicaron un mecanismo de flujo tipo Knudsen, donde la permeancia a través de la membrana depende del peso molecular de los gases, permitiendo la separación selectiva de las moléculas más livianas.

5 AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Antioquia mediante el proyecto CODI EO1557 y a la Estrategia Sostenibilidad 2013-2014 por el apoyo financiero. A la Universidad Cooperativa de Colombia, Sede Medellín por el apoyo económico para participar en el evento.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Li, Y., Chen, L., Liu, H., Li, H. Yang, W., “Pervaporation and vapor permeation dehydration of Fischer–Tropsch mixed-alcohols by LTA zeolite membranes”, Separation and Purification Technology, Vol. 57, No. 1, pp. 140–146, 2007.
2. Lue, S.Y., Yang, T., Chang, K., “Water diffusivity suppression and ethanol-over-water diffusion selectivity enhancement for ethanol/water mixtures in polydimethylsiloxane–zeolite membranes”, Journal of Membrane Science, Vol. 415, No. 1, pp. 635-643, 2012.

3. Mc Leary, E. E., Jansen, J. C., Kapteijn, F., “Zeolite based film, membranes and membrane reactors: progress and prospects”, *Microporous Mesoporous and Materials*, Vol. 90, No. 1-3, pp. 198-220, 2006.
4. Piera, E., Tellez, C., Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., “Use of zeolite membrane reactors for selectivity enhancement: application to the liquid-phase oligomerization of i-butene”, *Catalysis Today*, Vol. 67, No. 1-3, pp. 127-138, 2001.
5. Pera-Titus, M., Bausach, M., Llorens, J., Cunill, F., “Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a continuous flow system”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 59, pp. 141-150, 2008.
6. Soydas, B., Dede, O., Culfaz, A., Kalipcilar, H., “Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system”, *Microporous Mesoporous and Materials*, Vol. 127, No. 1-2, pp. 96-103, 2010.
7. Xu, X., Yang, W., Liu, J. Lin, L., “Synthesis and perfection of NaA zeolite membrane”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 25, No. 1, 475-485, 2001.