



Departamento de Ciencias Básicas

Área de Física Atómica Molecular Aplicada
Edificio HP, Planta Baja, HP-009

Nombre del proyecto:

**Tratamiento mecánico-estadístico e hidrodinámico del
Transporte de gases en membranas zeolíticas**

Duración prevista: 24 meses (prorrogable a 36 meses)

Líneas de investigación divisional:

Investigaciones teóricas y experimentales

Programa de investigación del área:

Física Aplicada

Datos del responsable:

Nombre	Adscripción	No. Eco.	Cat/Niv	Último Grado Acad.	Correo electrónico	Firma
María Guadalupe Hernández Morales	Ciencias Básicas	13030	Asociado D	Maestría	gpe@azc.uam.mx	

Datos de los participantes:

Nombre	Adscripción	No.Eco.	Cat/Niv	Último Grado Acad.	Correo electrónico	Firma
Luisa Gabriela del Valle Díaz Muñoz	Ciencias Básicas	11651	Titular C	Licenciatura	ddg@azc.uam.mx	
Víctor Hugo Uc Rosas	Ciencias Básicas	27610	Titular C	Doctorado	vhur@azc.uam.mx	
Rodolfo Espíndola Heredia	UAEM		TC	Doctorado	rodolfoespiher@yahoo.com.mx	
Elizabeth Maritza Salinas Barrios	IPH-UAM-Izt	13409	Titular C	Doctorado	sabe@xanum.uam.mx	
José Antonio Eduardo Roa Neri	Ciencias Básicas	19560	Titular C	Doctorado	rnjae@azc.uam.mx	
Hector Luna García	Ciencias Básicas	2414	Titular C	Doctorado	lghm@azc.uam.mx	

2. Propuesta de investigación

Departamento: Ciencias Básicas

Área de investigación: Física Atómica Molecular Aplicada

Responsable: María Guadalupe Hernández Morales

Nombre del proyecto: Tratamiento mecánico-estadístico e hidrodinámico del Transporte de gases en membranas zeolíticas.

Objetivo General

Realizar estudios experimentales y teóricos de interés en la ingeniería como son, el transporte de gases en membranas zeolíticas para obtener la permeabilidad de la membrana, el coeficiente de difusión efectiva de los gases permeados y caracterizar los flujos permeados mediante la implementación de técnicas numéricas como Dinámica Molecular y métodos analíticos tal como el método de transporte entrópico en sistemas confinados, el método de promedio volumétrico así como las ecuaciones hidrodinámicas para obtener las ecuaciones de transporte.

Objetivos Específicos

1. Estudio de sistemas multifásicos mediante métodos hidrodinámicos y de la mecánica estadística para el tratamiento de problemas de separación en medios porosos.
2. Estudio de procesos de transporte de gases en medios porosos utilizando la teoría de transporte entrópico.
3. Estudio de procesos de transporte de gases en medios porosos mediante dinámica molecular.
4. Determinar números adimensionales de Reynolds y Péclet.
5. Realizar experimentos de permeación de gases en membranas de silicalita y LTA utilizando cromatografía de gases.

Antecedentes

Los sistemas multifásicos están enfocados al manejo de problemas en sistemas con varias fases, los cuales son de gran importantes en la industria petroquímica (en la extracción de petróleo), en problemas de contaminación en agua y en procesos de separación, en membranas con tamaño de poro bien definido como son las zeolíticas, entre otros. Los sistemas multifásicos pueden ser analizados desde puntos de vista muy diferentes. A nivel macroscópico la dinámica y los procesos físico-químicos que experimentan las partículas en estos sistemas se describen por las ecuaciones usuales de conservación de masa, ímpetu y energía de los componentes y para cada una de las fases. Por otra parte, en sistemas constituidos por un gran número de partículas se ve la necesidad e introducir un enfoque estadístico. Este enfoque proporciona otro tipo de información que el primero, puesto que permite estudiar y modelar los mecanismos de agregación inherentes a estos sistemas.

Actualmente la ciencia y la tecnología de membranas se reconocen como herramientas importantes para el desarrollo de nuevos procesos industriales que resultan necesarios para un crecimiento industrial sustentable. Por ejemplo, desde el punto de vista energético, las membranas resultan ser diez veces más eficientes y con un impacto ambiental mínimo, que las opciones térmicas para la desalinización de agua. Se ha estimado que la escala del mercado de las tecnologías asociadas a procesos de separación de gases con membranas será, en 2020, cinco veces la de 2000. A pesar de que la teoría asociada con la Separación de gases a través de membranas se desarrolló desde 1866, no fue sino hasta 1961 cuando se obtuvo la primera membrana anisotrópica. En 1977 se comercializó el primer proceso de separación de gases con membranas zeolíticas y en 1980 se inició la producción en serie de membranas poliméricas (e.g. acetato de celulosa, policarbonato, polisulfonas). Además, durante la década de 1980 se realizaron innovaciones importantes en la síntesis de materiales y, en consecuencia, fue posible aumentar tanto la eficiencia como la durabilidad de los sistemas basados en membranas; esto permitió que los procesos de separación por medio de membranas fueran comercialmente competitivos con las tecnologías de separación existentes hasta ese momento [1].

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos, naturales o sintéticos, con estructura cristalina y relación silicio/ aluminio (Si/Al) variable [2]. Al colocar estos minerales sobre un soporte de alúmina o aluminio se obtiene una película porosa llamada membrana zeolítica. Es en estas barreras delgadas donde se inducen procesos de transporte mediante un gradiente de concentración, de presión o de potencial químico. Las membranas zeolíticas tienen una buena estabilidad térmica, resistencia a disolventes y selectividad de forma, además poseen una alta resistencia mecánica y resistencia ante condiciones ambientales relativamente severas [3]. Entre sus aplicaciones está la separación de mezclas en compuestos con diferente polaridad. En estos compuestos, los pares electrónicos se comparten de manera desigual, debido a la diferente electronegatividad de los átomos que conforman una molécula. Por esta razón, la polaridad de una molécula con tres o más átomos diferentes está determinada por la polaridad de sus enlaces y también por su geometría. La polaridad afecta los puntos de ebullición, de fusión y otras propiedades físicas. Las membranas zeolíticas funcionan como tamices moleculares. Por lo tanto, la estructura y la textura de la membrana son determinantes en el diseño de sólidos porosos

funcionales. Por su estructura, las membranas zeolíticas funcionan como tamices moleculares debido a que, por el tamaño de sus poros, pueden discriminar los componentes de mezclas gaseosas o líquidas [2,4].

La primera membrana zeolítica comercial fue preparada con la zeolita A (LTA), con poros de 0.42 nm, y actualmente, debido a su propiedad hidrofílica, aún se utiliza para deshidratar bioetanol. Debido a su estructura, la membrana más usada a escala piloto es la silicalita (MFI) con un tamaño de poro de 0.55 nm. Ésta se utiliza para la separación de isómeros como xilenos, parafinas/olefinas, CO₂/otros gases y aromáticos/alifáticos [5].

Desde un punto de vista práctico, es muy importante predecir la eficiencia en el proceso de separación de mezclas multicomponentes en membranas zeolíticas, por sus aplicaciones en reacciones catalíticas y en procesos de separación. Para esto, se requiere del conocimiento sobre modelos de adsorción y difusión en tales sistemas y hasta el momento hay un número limitado de estudios teóricos [6]. Existen diversos niveles de descripción teóricos para estudiar la difusión en membranas porosas tubulares, entre ellos se encuentra los microscópicos, mesoscópicos y los macroscópicos.

En el nivel de descripción microscópico, están los trabajos basados en teoría cinética de gases [7-9]. Este modelo ha sido utilizado para estudiar la transferencia de masa y calor y obtener el flux permeado de Aire, N₂, O₂ y He en una membrana tubular cerámica con varias capas a temperatura ambiente y diferentes condiciones experimentales [7]. Por otro lado los métodos de simulación, basados en conceptos de mecánica estadística, como es la simulación de Monte Carlo y dinámica molecular, han sido muy útiles para profundizar en la comprensión de la difusión de gases en membranas zeolíticas. Jia et al. (2005) [10] estudiaron la separación de O₂, N₂ y una mezcla de los mismos, utilizando membranas MFI, Faujazitita y Chabazitita. El modelo de transporte entrópico en sistemas confinados ha sido muy utilizado para describir la difusión de partículas, principalmente en membranas biológicas [11,12] y en muy contados casos en membranas LTA [13]. Dentro de los modelos macroscópicos encontramos los de Wang (2004) [14] basado en las ecuaciones hidrodinámicas y los de Valdes et al. (2014) [15] basado en la teoría de promedio volumétrico. El éxito de los métodos teóricos y de simulación es que permiten una descripción rápida y económica, a diferencia de los métodos experimentales que son costosos y requieren de mucho tiempo para su realización.

Nuestro grupo de investigación ha trabajado experimentalmente en la separación de gases (O₂, N₂, Helio, Aire) en membranas tubulares de silicalita en presencia de un gas de arrastre. En particular, estudiamos la influencia de los factores geométricos del módulo de permeación sobre la eficiencia de la membrana en el proceso de transporte de masa [16]. También estudiamos de forma teórica, la difusión de He en una membrana de silicalita, utilizando el método de transporte entrópico en sistemas confinados y por el método de promedio volumétrico [15].

Lo que nos proponemos hacer en este proyecto es, hacer estudios experimentales y teóricos de procesos de transporte en medios porosos, utilizando el método de transporte entrópico en sistemas confinados, el método de promedio volumétrico así como las ecuaciones

hidrodinámicas para obtener las ecuaciones de transporte. Introduciremos también una descripción numérica utilizando el método de Dinámica Molecular.

Metodología

1. Se harán experimentos de permeación de gases en membranas zeolíticas por cromatografía de gases a condiciones isotérmicas e isobáricas.
2. Se resolverán las ecuaciones de balance de masa en las membranas zeolíticas para obtener las fracciones molares, concentración molar y flujos molares a la salida del tubo y coraza del sistema de permeación.
3. Se resolverán las ecuaciones de transporte de masa en membranas zeolíticas mediante el método de promedio volumétrico y con el programa COMSOL para estudiar la permeabilidad de la membrana en la separación de gases.
4. Se realizarán cálculos teóricos utilizando el método de transporte entrópico para estudiar la difusión de partículas a través de canales con sección transversal variable y en presencia de una fuerza externa la cual puede ser constante o fluctuante.
5. Se harán cálculos mediante Dinámica Molecular para estudiar la difusión de partículas a través de canales con sección transversal variable y en presencia de una fuerza externa la cual puede ser constante o fluctuante.

Recursos disponibles y necesarios

Simulación

Para llevar a cabo el estudio propuesto, se requiere de infraestructura de cómputo para llevar a cabo las simulaciones. En el área se cuenta con una computadora con las características que a continuación se detallan y la cual es adecuada para la realización de los cálculos propuestos.

Computadora con procesador Intel Core I 7 a 3.06 GHZ, 8GB de memoria en RAM y disco duro con 1 TB.

Este equipo se encuentra ubicado en el cubículo HP-009 de la UAM-Azc.

Experimental

En cuanto al equipo experimental, tenemos una colaboración con el laboratorio de Catálisis ubicado en UAM-Izt. en donde hemos realizado los experimentos de permeación en un cromatógrafo de gases Shimadzu.

Programas de cómputo

1. El Programa LAMMPS es gratuito y con él se pueden realizar cálculos de Dinámica Molecular.
2. Se cuenta con el Programa COMSOL con el cual se pueden realizar cálculos de promedio volumétrico.
3. El programa Mathematica, la Universidad cuenta con una licencia y podemos utilizarlo para hacer cálculo.

Metas al primer año:

- Hacer experimentos de permeación de gases (He , N_2 y O_2) en membranas tubulares de zeolita a diferentes condiciones experimentales.
- Obtener las fracciones molares en la permeación de gases en membranas de zeolita.
- Obtener coeficientes de difusión.
- Obtener las ecuaciones de transferencia de masa mediante el método de promedio volumétrico.
- Presentar los resultados obtenidos en un Congreso Nacional.
- Publicar un artículo en revista indizada con los resultados obtenidos
- Dirigir un servicio social (en Ingeniería Química o Ingeniería Física)
- Dirigir un proyecto terminal (en Ingeniería Química o Ingeniería Física)
- Iniciar la dirección de una tesis de maestría

Metas al segundo año:

- Determinar el coeficiente de difusión efectivo en la permeación a través de membranas zeolíticas utilizando el método de transporte entrópico.
- Realizar simulaciones por Dinámica Molecular.
- Presentar los resultados obtenidos en un Congreso Internacional
- Publicar un artículo en revista indizada con los resultados obtenidos
- Dirigir un servicio social (en Ingeniería Química o Ingeniería Física).
- Dirigir un proyecto terminal (en Ingeniería Química o Ingeniería Física)
- Conclusión de una tesis de maestría.

Cronograma de actividades del primer año

Actividad	Meses											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hacer experimentos de permeación de gases en membranas tubulares de zeolita a diferentes condiciones experimentales.												
Hacer ecuaciones de balance de masa y obtener las fracciones molares, concentración molar y permeabilidad de O ₂ y He en la membrana zeolítica.												
Obtener coeficientes de difusión												
Presentar los resultados obtenidos en un Congreso Nacional												
Preparar artículo en revista indiza de permeación de O ₂ y He en membranas mediante el método de promedio volumétrico.												
Elaboración y presentación del informe final de un servicio social.												
Elaboración y presentación del informe final de un proyecto terminal.												
Presentar los avances en una tesis de maestría												

Cronograma de actividades del segundo año

Actividad	Meses											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Determinar el coeficiente de difusión efectivo en la permeación a través de membranas zeolíticas utilizando el método de transporte entrópico.												
Realizar simulaciones por Dinámica Molecular.												
Presentar los resultados obtenidos en un Congreso Nacional												
Presentar los resultados obtenidos en un Congreso Internacional												
Preparar un artículo en revista indizada												
Elaboración y presentación del informe final de un servicio social.												
Elaboración y presentación del informe final de un Proyecto Terminal.												
Presentar examen de grado de una tesis de maestría.												

Referencias

- [1] Scholes, C.A., Kentish, S.E., Stevens, G.W., Carbon dioxide, separation through polymeric membrane systems for flue gas applications, *Recent Patents on Chem. Eng.*, 1 (2008), 52-66.
- [2] Brechignac, C., Houdy, P., Lahmani, M., *Nanomaterial and nanochemistry*, Springer, Nueva York (2008).
- [3] Coronas, J., Santamaria, J., Separations using zeolite membranes, *Separ. Purif. Method.* 28 (1999) 127-177.
- [4] Freeman, B., Yampolskii, Y., Pinnau, I., *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, John Wiley, Nueva York, (2008).
- [5] Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., Zeolite membranes: from the laboratory scale to technical applications, *Adsorption* 11(2005), 215–227. "
- [6] van de Graaf, J.M., Kapteijn F., Moulijn, J.A., Permeation of weakly adsorbing components through a silicalite-1 membrane, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1081-1092.
- [7] Hussain, A., Seidel-Morgenstern, A., Tsotsas, E., Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors, *Int. J. Heat Mass Transfer* 49 (2006) 2239–2253.
- [8] Schneider, P., Gelbin, D., Direct transport parameters measurement versus their estimation from mercury penetration in porous solids, *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 1093-1099.
- [9] Mason, E.A. & Malinauskas, A.P., *Gas Transport in Porous Media: The dusty gas model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [10] Jia, W. and Murada, S., Separation of gas mixtures using a range of zeolite membranes: A molecular-dynamics study, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 234708-11.
- [11] Novikova, S.D and Kiselev, V. G., Effective medium theory of a diffusion-weighted signal, *NMR Biomed.* 23 (2010) 682–697.
- [12] Calero, C., Faraudo, J. and Aguilera-Arzo M., First-passage-time analysis of atomic-resolution simulations of the ionic transport in a bacterial porin, *Phys. Rev. E* 83
- [13] Schüring, A., Auerbach, S.M., Fritzsche, S., and Haberlandt, R., On entropic barriers for diffusion in zeolites: A molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, 116 (24) 10890-10894.

- [14] Wang, H., Wang, R., Liang, D.T., Yang, W., Experimental and modeling studies on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) tubular membranes for air separation, *J. Membr. Sci.*, 243 (2004) 405–415.
- [15] Valdés-Parada, F.J., Ochoa-Tapia, J.A., Salinas-Rodríguez, E., Gómez-Torres, S. and Hernández, M.G., Upscaled model for dispersive mass transfer in a tubular porous membrane separator, *Rev. Mex. Ing. Q.*, **13** (2014) 237-257.
- [16] Hernández, M.G., Salinas-Rodríguez, E., Gómez, S., Roa-Neri, J.A.E., Alfaro, S., Helium permeation through a Silicalite-1 tubular membrane, enviado a refereo a la revista *Heat and Mass Transfer* (2014).