



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DISEÑO DE UNA TORRE DE SEPARACIÓN DE
GASES UTILIZANDO MEMBRANAS DE REDES
METAL ORGÁNICAS”**



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ÁREA DE ACENTUACIÓN:

INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. JORGE NÚÑEZ CARAPIA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VÍCTOR VARELA GUERRERO

ASESORES ADJUNTOS:

DR. ARMANDO RAMÍREZ SERRANO

DRA. MARÍA FERNANDA BALLESTEROS RIVAS

TOLUCA DE LERDO, MÉXICO

JUNIO 2019



DEDICATORIAS

Para mi familia.

Los amo.

“La única forma de hacer un gran trabajo, es amar lo que haces. Si aún no lo has encontrado, sigue buscando. No te detengas”

Steve Jobs

“Todos somos genios... pero si juzgas a un pez por su habilidad de trepar árboles, vivirá toda su vida pensando que es un inútil”

Albert Einstein





RESUMEN

En la industria petroquímica, siempre ha existido un gran interés en la separación de mezclas derivadas de compuestos del petróleo, para lo cual se ha recurrido a operaciones de separación como la *destilación fraccionada*, cuyos equipos y operación suelen ser procesos comercialmente caros y complicados; esto debido a las pequeñas diferencias en la volatilidad de los compuestos presentes en estas mezclas azeotrópicas. Por esta razón, desde la década pasada, se han llevado a cabo investigaciones con el fin de proponer procesos de separación alternativos basados no sólo en los puntos de ebullición de los componentes de estas mezclas, sino también en características físicas de éstos, que permitan su fácil y más eficiente separación, como: su diámetro molecular.

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo principal diseñar una torre de separación de gases basada en un sistema de membranas de Redes Metal Orgánicas (MOFs) bien estructuradas, ordenadas y con la capacidad de separar los componentes de una mezcla binaria al hacerse pasar a través ésta. Entre la variedad actual existente de MOFs, ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) es una de las más estudiadas hasta el momento, debido a su gran estabilidad química, térmica y a sus fuertes enlaces de tipo covalente, que hacen de ésta una gran alternativa para la separación de hidrocarburos.

Con base en lo anterior, inicialmente se llevó a cabo la síntesis de membranas de ZIF-8 soportadas en $\alpha - Al_2O_3$ con geometrías de tipo disco y tubulares, mediante el método solvotérmico 1) *in-situ* y 2) con previa modificación de la superficie del soporte. Posteriormente, las membranas fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para el análisis de la fase cristalina y la morfología del MOF, respectivamente. Con los resultados obtenidos, se llegó a la conclusión de que la síntesis de membranas de ZIF-8 con previa modificación de la superficie del soporte promueve la nucleación y el crecimiento del cristal de manera más uniforme, evitando espacios vacíos en la

membrana, lo que ocasionaría una reducción en la selectividad de ésta en la separación de gases.

En seguida, se llevaron a cabo las pruebas en el equipo de permeación con los gases propuestos $-CO_2$, H_2 y N_2- , con las cuales se obtuvieron los datos de permeancia para los tres gases, mediante el Método de Time Lag. A continuación, estos valores fueron utilizados para determinar el factor de separación ideal (selectividad) para las tres mezclas binarias posibles, siendo éstos de hasta 4.35 en el sistema H_2/N_2 . Tomando en cuenta los valores de permeación para los gases de prueba y las condiciones normales de operación del equipo de permeación del Laboratorio de Membranas del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, fue posible calcular el área de permeación necesaria para un módulo de separación de gases, mediante el balance molar del modelo de mezcla perfecta propuesto en la literatura.

Con base en los cálculos de diseño anteriores, se logró proponer la operación en cascada de una torre de separación de mezclas binarias gaseosas en tres módulos a flujo cruzado basados en membranas tubulares, la cual logra presentar una alta selectividad debido al tamaño de poro de la Red Metal-Orgánica ocupada, favoreciendo la separación de los compuestos presentes en las mezclas binarias propuestas; siendo ésta una buena propuesta para llevar a cabo estudios para su posible escalamiento a nivel industrial.

ABSTRACT

In the petrochemical industry, there has always been a great interest in the separation of mixtures derived from petroleum compounds, for which separation operations have been used, such as fraction distillation whose equipment and operation are usually commercially expensive and complicated processes. This due to the small differences in the volatility of the compounds present in these azeotropic mixtures. For this reason, since the last decade, research has been carried out in order to propose alternative separation processes based not only on the boiling points of the components of these mixtures, but also on their physical characteristics which allow their easy and more efficient separation, such as: its molecular diameter.

This research work aims to design a gas separation tower based on a membrane system of well-structured, ordered, integrated MOFs with the ability to separate the components of a binary mixture by passing through it. Among the existing variety of MOFs, ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8) is one of the most studied so far, due to its great chemical, thermal stability and its strong covalent bonds, which make it a great alternative for the separation of hydrocarbons.

Based on the foregoing, the synthesis of ZIF-8 membranes supported on $\alpha - Al_2O_3$ with disk-type and tubular geometries was initially carried out using the solvothermal method 1) *in-situ* and 2) with previous modification of the support surface. Subsequently, the membranes were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), for the analysis of the crystalline phase and the morphology of the MOF, respectively. With the results obtained, it was concluded that the synthesis of membranes of ZIF-8 with previous modification of the support surface, promotes the nucleation and crystal growth in a more uniform way, avoiding empty spaces in the membrane, which would cause a reduction in the selectivity of this in the separation of gases.

Next, the tests were carried out on the permeation equipment with the proposed gases – CO_2 , H_2 y N_2 –, with which the permeance data for the three gases were obtained, by means of the Time Lag Method. Consequently, these values were used to determine the ideal separation factor (selectivity) for the three possible binary mixtures, these being up to 4.35 in the H_2/N_2 system. Taking into account the permeation values for the test gases and the normal operating conditions of the permeation equipment of the Membrane Laboratory of the Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, it was possible to calculate the necessary permeation area for a module of gas separation, by means of the molar balance of the perfect mixture model proposed in the literature.

Based on the previous design calculations, it was possible to propose a cascade operation of a gaseous binary mixture separation tower in three cross-flow modules based on tubular membranes, which achieves a high selectivity due to the pore size of the MOF used, favoring the separation of the compounds present in the proposed binary mixtures. This becomes a good proposal to carry out studies for its possible scaling at an industrial level.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIAS	I
AGRADECIMIENTOS	Error! Bookmark not defined.
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE GENERAL	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Procesos de Separación	3
1.2. Membranas	4
1.3. Procesos de Separación basados en Tecnología de Membranas	8
1.4. Mecanismos de Transporte para gases a través de Membranas	17
1.5. Diseño de Procesos de Separación de Gases por Membranas	24
1.6. Redes Metal Orgánicas (MOF)	31
1.7. Métodos de Síntesis de MOFs	37
1.8. Síntesis de Membranas de MOFs	38
JUSTIFICACIÓN	42
OBJETIVOS	44
Objetivo General	44
Objetivos Específicos	44
HIPÓTESIS	44
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	46
2.1. Acondicionamiento del soporte de α-alúmina	46
2.2. Síntesis de Membranas de ZIF-8	47
2.2.1. Modificación de la superficie del soporte α-alúmina	47
2.2.2. Crecimiento de la Membrana ZIF-8 sobre el Soporte Modificado	48
2.3. Caracterización	49
2.4. Pruebas de Permeación	51
2.5. Determinación del Área Requerida de Permeación	52
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	54

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
REFERENCIAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA</i>	<i>Página</i>
1.1 Diagrama esquemático de los principales tipos de membranas.....	05
1.2 Membrana compuesta de dos capas formada al recubrir con una capa delgada selectiva, un soporte poroso que proporciona resistencia mecánica.....	07
1.3 Diagrama general del proceso de separación por membranas.....	08
1.4 Mecanismos de permeación de gases a través de membranas porosas y no porosas.....	17
1.5 Perfil de presión parcial de un soluto i para una mezcla gaseosa a través de una membrana porosa (izquierda) y una membrana no porosa (derecha).....	18
1.6 Representación esquemática de una etapa de separación por membrana a flujo indirecto (izq.) y flujo directo (der.)...	25
1.7 Representación esquemática de los modelos de flujo indirecto a) mezcla perfecta, b) flujo a contracorriente, c) flujo paralelo y d) flujo cruzado.....	25
1.8 Diagrama de flujo de proceso para el modelo Mezcla Perfecta para módulos con membranas.....	26
1.9 Diagrama de flujo de proceso para el modelo de Flujo Cruzado para módulos con membranas.....	28
1.10 Efecto del patrón de flujo para un módulo de membrana en un proceso de separación de aire. A, mezcla perfecta; B, flujo a contracorriente; C, flujo en paralelo; D, flujo cruzado.....	29
1.11 Diagrama general de un sistema de separación por membrana de dos etapas (arriba), con recirculación (abajo).....	30
1.12 Estructuras cristalinas (centro) y sus Unidades Secundarias de Construcción (SBUs) –nodos metálicos (izq.) y ligantes (der.) de algunos MOFs. Átomos: azul – metal, rojo – oxígeno, morado – nitrógeno, gris – carbono y verde – cloro.....	34
1.13 Ángulos de enlace en ZIFs (a) y en zeolitas (b).....	35
1.14 Estructura cristalina de ZIF-8: Zn (poliedros), N (esferas) y C (líneas).....	36

2.1	Molde de acero inoxidable para soportes tubulares.....	46
2.2	Soporte tubular de $\alpha - Al_2O_3$ previo al tratamiento térmico.	46
2.3	Soportes en disco de $\alpha - Al_2O_3$ al finalizar el tratamiento térmico.....	46
2.4	Vaso de precipitados con soportes tubulares de $\alpha - Al_2O_3$ listos para el crecimiento de cristales.....	47
2.5	Soporte tubular de $\alpha - Al_2O_3$ pulido.....	48
2.6	Autoclave.....	48
2.7	Soportes tubulares durante la modificación de su superficie.....	48
2.8	Soportes tubulares antes (izq.) y después (der.) de la modificación de su superficie.....	49
2.9	Microscopio óptico marca Leica® con cámara de 2 MP y transmisión de imagen a PC.....	49
2.10	Equipo de PXRD marca Rigaku® (izq) y la cámara interior del difractor (der).....	50
2.11	Soporte tubular sobre Holder para XRD.....	50
2.12	Microscopio electrónico de barrido de sobremesa marca JEOL.....	51
2.13	Equipo de permeación de gases.....	51
2.14	Algoritmo para realizar el programa en MATLAB.....	52
3.1	Difractograma obtenido para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento directo.....	54
3.2	Micrografías obtenidos para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento directo.....	55
3.3	Difractograma obtenido para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento secundario.....	56
3.4	Micrografías obtenidas para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento secundario.....	57
3.5	Gráfico de permeación de N_2 a través de una membrana de ZIF-8.....	58
3.6	Gráfico de permeación de CO_2 a través de una membrana de ZIF-8.....	58
3.7	Gráfico de permeación de H_2 a través de una membrana de ZIF-8.....	59
3.8	Diagrama del método de Time Lag.....	59

3.9	Gráfico de permeancia contra diámetro cinético de los gases de prueba.....	61
3.10	Gráfico de selectividades obtenido para las mezclas propuestas.....	61
3.11	Corrida del programa realizado en MATLAB para la mezcla $H_2 - CO_2$	63
3.12	Diagrama en 3D de la torre de separación propuesta para la separación de gases.....	64
3.13	Diagrama de la torre de separación propuesta para la separación de mezclas binarias gaseosas en 2D con cotas (cantidades en cm).....	65
3.14	Diagrama en 3D de un módulo de separación de la torre propuesta para la separación de gases.....	66
3.15	Piezas del módulo de separación en acero inoxidable.....	66
3.16	Vista interior del módulo de separación de gases.....	66
3.17	Módulo de separación de gases en el equipo de permeación.....	67
3.18	Vista superior del módulo de separación instalado en el equipo de permeación.....	67

LISTA DE TABLAS

<i>TABLA</i>		<i>Página</i>
1.1	Clasificación de procesos basados en membranas de acuerdo a sus fuerzas motrices.....	14
1.2	Descripción de procesos basados en membranas de acuerdo a sus fuerzas motrices.....	15
1.3	Métodos de síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) más comunes.....	38

INTRODUCCIÓN

La Ingeniería Química se enfrenta actualmente al desafío crucial del crecimiento sostenible para encontrar soluciones a la progresiva demanda de materias primas y fuentes de energía. En este contexto, la integración racional y la implementación de tecnologías innovadoras para aumentar el rendimiento de los procesos, ahorrar energía, reducir costos y minimizar el impacto ambiental, representan respuestas interesantes.

La tecnología basada en membranas se ha demostrado como una alternativa a los procesos de separación de alto consumo de energía, como la separación del aire y la producción de amoníaco. La adaptación de esta tecnología es atractiva para aplicaciones industriales por muchas razones, tales como su operación simple, bajo costo de mantenimiento –ya que no cuenta con partes móviles–, costo de capital relativamente bajo y operaciones de bajo consumo energético. Con el fin de elegir un sistema de membrana para un proceso de separación de gases, se debe probar que se puede realizar una mejor y más económica separación que otros procesos de separación competitivos. La absorción, adsorción y destilación criogénica son procesos ampliamente adoptados para la producción a gran escala cuando se requiere alta pureza y recuperación. Sin embargo, estos procesos son de alto consumo de energía dando lugar a sistemas de membrana para competir con estos procesos sobre una base económica.

El reemplazo de las operaciones de separación convencionales por procesos de separación basados en membranas, tiene un gran potencial para ahorrar grandes cantidades de energía. Para lo cual se requiere: la producción de altos flujos de transferencia de masa, la síntesis de membranas sin defectos y de larga duración, a gran escala y la fabricación de membranas en módulos compactos y económicos de alta superficie por unidad de volumen.

CAPÍTULO PRIMERO: MARCO TEÓRICO



CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.

1.1. Procesos de Separación.

La creación de una mezcla de especies químicas a partir de las especies separadas es un proceso espontáneo que no requiere energía. Sin embargo, el proceso inverso, la separación de una mezcla química en sus componentes puros, no lo es (Seader et al., 2011). Existen dos clases de mezclas: homogéneas y heterogéneas. En las mezclas heterogéneas, dos o más fases interactúan entre sí, pero permanecen físicamente separadas, mientras que en las homogéneas, las fases constituyentes no se logran distinguir. Si la mezcla a separar es heterogénea, la separación puede realizarse físicamente explotando las diferencias de densidad entre las fases, aplicando fuerzas mecánico-físicas. Por otro lado, si se trata de una mezcla homogénea, la separación sólo puede realizarse mediante la adición o creación de otra fase dentro del sistema. En los procesos de separación gas-líquido o vapor-líquido –como la absorción y la destilación–, la separación depende de moléculas que se difunden o se vaporizan desde una fase hasta la otra (transferencia de masa). En los procesos de separación líquido-líquido –como la extracción–, las dos fases son completamente diferentes químicamente, lo cual conduce a una separación a escala molecular según sus propiedades físico-químicas. Finalmente en los procesos de adsorción y separación basada en membranas, las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de las moléculas conducen a una separación a escala molecular (Geankoplis, 2003; Smith, 2005).

En la mayoría de los procesos de producción de la industria química, bioquímica y petroquímica, los productos deseados provenientes de los reactores químicos o biológicos, se encuentran como parte de una mezcla junto con otros componentes, tales como reactivos no convertidos, subproductos y aquellos requeridos para la reacción, tales como catalizadores y disolventes (medio de reacción). Por lo tanto, es necesario un proceso de separación para obtener los productos en la pureza y forma deseadas (Geankoplis, 2003).

El término *Operación Unitaria* ha sido utilizado en los libros de texto de la industria química y de la ingeniería química durante mucho tiempo para referirse a los diversos procesos de separación para la recuperación y purificación de productos. Se denominan así, debido a que estos procesos de separación pueden ser considerados como unidades únicas y separadas en un proceso de producción, dado a que una operación unitaria dada, tiene los mismos principios y operaciones básicas en diferentes procesos de producción. Entre los procesos de separación más comunes se encuentran los procesos de evaporación, destilación, absorción, cristalización, filtración, centrifugación, secado y los procesos basados en *tecnología de membranas* (Doran, 2013; Geankoplis, 2003).

Los procesos de separación se basan principalmente en las características físico-químicas de los componentes a separar. Basándose en la naturaleza o mecanismo físico de la separación, varios procesos de separación pueden clasificarse en (Doran, 2013):

- ✓ Separaciones Mecánicas: Son procesos de separación basados en el tamaño y/o diferencias de densidad de diferentes componentes en una mezcla, por ejemplo: filtración, tamizado y centrifugación.
- ✓ Separaciones por Difusión (Operaciones de Transferencia de Masa): Son procesos de separación basados en el movimiento molecular hacia una fase favorable, por ejemplo: destilación, absorción y extracción.
- ✓ *Separaciones basadas en Membranas*: Son procesos de separación donde se utilizan membranas semipermeables para separar moléculas por diferencia de tamaño y otras propiedades físico-químicas.

1.2. Membranas.

En esencia, una membrana no es más que una interfase delgada y discreta que modera la permeación de las especies químicas en contacto con ella. Esta interfaz puede ser molecularmente homogénea, es decir, completamente uniforme en su

composición y estructura, o bien, puede ser química o físicamente heterogénea – que contiene huecos o poros de dimensiones finitas o que consiste de alguna forma en una estructura en capas–. Un filtro común cumple con dicha definición de membrana, pero por convención, el término filtro generalmente se limita a estructuras que separan suspensiones de partículas de más de 1 a 10 μm . Los principales tipos de membranas se muestran esquemáticamente en la Figura 1.1 y se describen brevemente a continuación (Baker, 2004; Gallucci, Fernandez, Corengia, & van Sint Annaland, 2013).

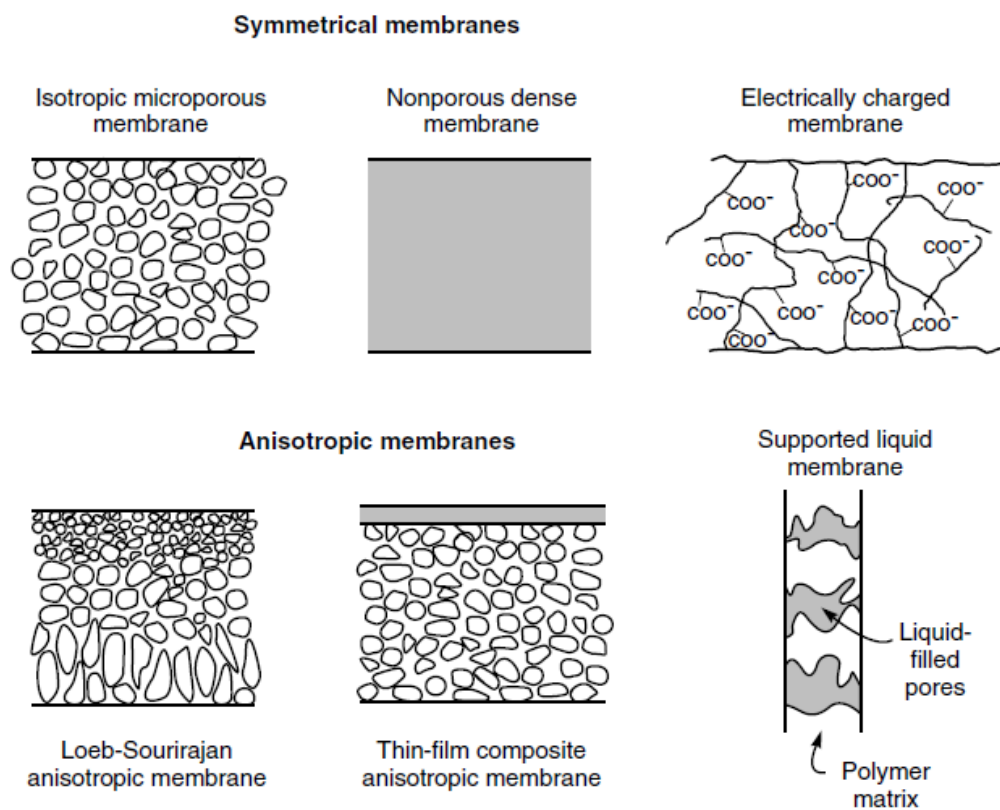


Figura 1.1. Diagramas esquemáticos de los principales tipos de membranas (Baker, 2004).

a) *Membranas Microporosas.*

Una membrana microporosa es muy similar en estructura y función a un filtro convencional. Cuenta con una estructura rígida, altamente anulada, con poros interconectados y distribuidos al azar. Sin embargo, estos poros difieren de los de

un filtro convencional por ser extremadamente pequeños, del orden de 0.01 a 10 μm de diámetro. Todas las partículas más grandes que el diámetro de estos poros son completamente rechazadas por la membrana. Las partículas más pequeñas que los poros más grandes, pero más grandes que los poros más pequeños se rechazan parcialmente, de acuerdo a la distribución de tamaño de los poros de la membrana. Las partículas mucho más pequeñas que los poros más pequeños pasarán a través de la membrana. Por lo tanto, la separación de solutos por membranas Microporosas es principalmente una función del tamaño molecular y de la distribución del tamaño de los poros. En general, solo las moléculas que difieren considerablemente en tamaño pueden ser separadas efectivamente por membranas microporosas, por ejemplo: en la ultrafiltración y la microfiltración.

b) Membranas Densas no porosas.

Las membranas densas no porosas, consisten en una película densa a través de la cual los permeantes se transportan por difusión bajo la fuerza impulsora de una presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico. La separación de los componentes de una mezcla se relaciona directamente con su velocidad de transferencia a través de estas membranas, determinada por su difusividad y solubilidad en el material de la membrana. La mayoría de los procesos de separación de gases, preevaporación y ósmosis inversa utilizan membranas densas para realizar la separación.

c) Membranas Eléctricamente Cargadas.

Las membranas cargadas eléctricamente pueden ser densas o microporosas. Estas membranas llevan iones cargados de forma positiva o negativa en las paredes de sus poros. Una membrana con iones fijos cargados positivamente se le conoce como una membrana de intercambio aniónico porque se une a los aniones en el fluido circundante. Del mismo modo, una membrana que contiene iones fijos cargados negativamente se le llama membrana de intercambio catiónico. La

separación con membranas cargadas se logra principalmente mediante la exclusión de iones de la misma carga que los iones fijos de la estructura de la membrana, y en mucho menos grado por el tamaño de poro; ya que la separación se ve afectada por la carga y concentración de los iones en solución. Estas membranas son utilizadas para procesar soluciones electrolíticas en electrodiálisis.

d) *Membranas Anisotrópicas.*

La velocidad de transferencia de una especie a través de una membrana es inversamente proporcional al grosor de la misma. Mientras que, las altas tasas de transporte son deseables en los procesos de separación basados en tecnología de membranas por razones económicas; por lo que la membrana debe ser lo más delgada posible. La síntesis de películas convencional está limitada a la fabricación de películas mecánicamente fuertes y sin defectos a aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ de espesor.

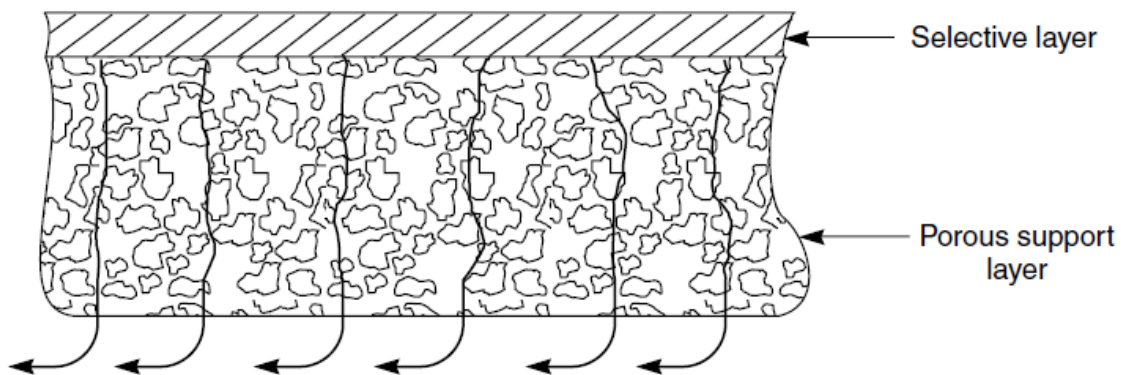


Figura 1.2. Membrana compuesta de dos capas formada al recubrir con una capa delgada selectiva, un soporte poroso que proporciona resistencia mecánica (Baker, 2004).

El desarrollo de nuevas técnicas de fabricación de membranas para producir estructuras de membrana anisotrópicas fue uno de los principales avances en la tecnología de membranas durante los últimos 30 años. Estas membranas consisten en una capa superficial extremadamente delgada soportada en una subestructura

porosa mucho más gruesa (como se muestra en la Figura 2.2). La capa superficial y su subestructura pueden formarse en una sola operación o por separado. Por otro lado, las membranas compuestas –*composite*–, cuentan con capas hechas de diferentes polímeros.

Las propiedades de separación y las tasas de permeación de estas membranas están determinadas exclusivamente por la capa superficial. La subestructura únicamente funciona como soporte mecánico. La ventaja de flujos más altos, proporcionada por las membranas anisotrópicas, es tan grande que casi todos los procesos comerciales utilizan tales membranas.

1.3. Procesos de Separación basados en Tecnología de Membranas.

Los procesos de separación basados en tecnología de membranas se han vuelto cada vez más importantes en las industrias de proceso. En esta operación unitaria, la alimentación consiste en una mezcla de dos o más componentes que es parcialmente separada por una barrera semipermeable –membrana– en un *flujo o corriente de retención* –parte del flujo de alimentación que no pasa a través de la membrana– y en un *flujo o corriente de permeado* –parte de la alimentación que sí fluye a través de la membrana– como se muestra en la Figura 1.3. Asimismo, se muestra el *flujo o corriente de arrastre*, el cual se trata de un líquido o gas utilizado para ayudar a remover el flujo permeado (Gallucci et al., 2013; Seader et al., 2011).

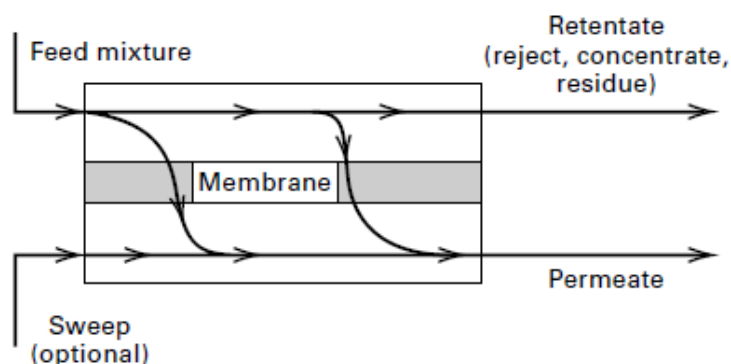


Figura 1.3. Diagrama general del proceso de separación por membranas (Seader et al., 2011).

La barrera semipermeable controla la cantidad de movimiento de ciertas moléculas entre dos fases líquidas, dos fases gaseosas o una fase líquida y una gaseosa. Las dos fases fluidas suelen ser miscibles y la membrana impide su flujo hidrodinámico normal. Algunos de los principales procesos de separación basados en membranas se describen brevemente a continuación (Geankoplis, 2003; Seader et al., 2011):

a) *Permeación de un líquido o Diálisis.*

En la diálisis, la solución de alimentación o dializado –que contiene el soluto que se va a separar– fluye en un lado de la membrana y el disolvente o corriente, en el otro lado. Los flujos de soluto dependen del gradiente de concentraciones en la membrana, por lo que la diálisis se caracteriza por bajos flujos, en comparación con otros procesos de membrana como la ósmosis inversa, la ultrafiltración y la microfiltración, que son procesos que dependen de la presión aplicada. Este proceso se ha aplicado a nivel industrial en la recuperación de ácidos de los licores metalúrgicos, en el procesamiento de alimentos, en la hemodiálisis, entre otros. En la *electrodiálisis*, la separación de iones ocurre al imponer una diferencia de fuerza electromotriz (*fem*) a través de la membrana.

b) *Ósmosis Inversa.*

En la ósmosis ocurre un transporte espontáneo de disolvente desde un soluto diluido hacia un soluto concentrado a través de una membrana semipermeable que permite el paso del disolvente pero impide el paso del soluto. Este no es un proceso de separación útil, dado a que el disolvente se transfiere en la dirección equivocada, lo que produce una mezcla en lugar de una separación. Sin embargo, la dirección del transporte de disolvente a través de la membrana se puede invertir aumentando la presión por encima de la presión osmótica en el lado de la solución concentrada. Este fenómeno, llamado ósmosis inversa, ha sido utilizado para eliminar parcialmente el solvente de una mezcla soluto-disolvente en procesos como la

desalinización de agua salobre y el tratamiento de aguas residuales, superficiales y subterráneas.

c) Ultrafiltración y Microfiltración.

Se trata de procesos en los que se emplea un flujo impulsado por un diferencial de presión a través de una membrana para separar partículas del tamaño de micrones –para el caso de la microfiltración– o moléculas con altos pesos moleculares –para el caso de la ultrafiltración–, de ciertos fluidos. Algunos ejemplos de la aplicación de la ultrafiltración son la purificación y clarificación de efluentes procesados en la industria alimenticia, la separación de emulsiones, el procesamiento de sangre y plasma, así como el fraccionamiento o separación de proteínas. En cuanto a la microfiltración, se pueden mencionar: la esterilización de líquidos, gases y medicamentos parenterales, la clarificación y estabilización biológica de bebidas, la separación y cosecha de células bacterianas, y la purificación de antibióticos, entre otros.

d) Separación de Gases.

La permeación o separación de gases es un proceso en el que la mezcla gaseosa de alimentación –a alta presión– contiene ciertas especies de bajo peso molecular ($M < 50$) que se separan de las especies de mayor peso molecular. Generalmente no se necesita un gas de arrastre pero el otro lado de la membrana es mantenido a una presión mucho más baja, para proporcionar una fuerza motriz adecuada. La membrana puede ser densa o microporosa. Si la membrana es densa estas especies se absorben en la superficie y luego se transportan a través de la membrana por uno o más mecanismos. Estos mecanismos se formulan en términos de la presión parcial o de la fugacidad utilizando el modelo de solución-difusión. Los productos de este proceso son un permeado enriquecido en A y un retenido enriquecido en B. Si la membrana es microporosa, el tamaño de los poros resulta extremadamente importante, ya que es necesario bloquear el paso de la especie B.

Algunos ejemplos son la separación de CO_2 o H_2 de metano, la separación de isótopos de uranio, la separación de aire, la recuperación de helio, la recuperación de metano a partir biogás, entre otros.

e) *Perevaporación.*

Este proceso de separación difiere de los otros en que la fase en un lado de la membrana es diferente a la del otro. La alimentación es una mezcla líquida a una presión lo suficientemente alta para mantenerla en fase líquida a medida que ésta se agote. Generalmente, no es utilizado un flujo de arrastre pero si una presión de vacío que se mantiene en o por debajo del punto de rocío del permeado, haciéndolo vapor. Algunos ejemplos de este proceso son la deshidratación del azeótropo etanol-agua y la remoción de agua de solventes orgánicos o viceversa.

El transporte de diferentes especies a través de una membrana no es un proceso que llegue al equilibrio y la separación de los diferentes componentes es debido a la diferencia entre sus velocidades de transporte. Como se mencionó anteriormente, en un proceso de separación basado en membranas, la velocidad de transporte de los componentes puede ser activada por varias fuerzas motrices tales como gradientes de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico. En algunas de las operaciones basadas en membranas más de una fuerza motriz se encuentra involucrada –por ejemplo la presión y la concentración en la *separación de gases* o la concentración y el potencial eléctrico en la electrodiálisis–. Todos estos parámetros pueden ser incluidos en una función termodinámica: *el potencial químico* μ . Para un componente transportado A , el flux molar J_A puede ser descrito por la ecuación (1), derivada de Ley de Fick (Mulder, 1998; Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiqul Gani, 2010):

$$J_A = -L\bar{V}\mu_A [=] \frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}} \quad (1)$$

Donde \bar{V}_A es el gradiente de potencial químico del componente A y L es un coeficiente fenomenológico. Mientras que a cierta temperatura constante T , el potencial químico de un componente i de una mezcla se encuentra dado por (2):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i P \quad (2)$$

Donde μ_i^0 es el potencial químico de un mol de sustancia pura a una presión P y una temperatura T . Para componentes puros se dice que la actividad toma el valor de la unidad, es decir, $a = 1$. En cuanto a las mezclas líquidas la actividad es dada por el producto de la fracción mol x_i y el coeficiente de actividad γ_i .

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (3)$$

Para mezclas ideales, el coeficiente de actividad es $\gamma = 1$, por lo que la actividad es igual a la fracción mol, $a_i = x_i$. Dado a que la mayoría de las mezclas no acuosas no son ideales, se deben usar actividades en lugar de concentraciones.

Del mismo modo, para gases ideales, el potencial químico se encuentra dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln P \quad (4)$$

Donde p_i es la presión parcial, $p_i = x_i P$, por lo que la ecuación anterior puede reescribirse como se muestra en (5):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (5)$$

Los gases son fluidos que se desvían de la idealidad, por lo que deberían usarse fugacidades en lugar de presiones parciales, quedando la expresión dada en (6).

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (6)$$

Donde f_i es la fugacidad, la cual está dada por el producto de la presión parcial p_i y el coeficiente de fugacidad ϕ_i .

$$f_i = \phi_i p_i \quad (7)$$

El coeficiente de fugacidad ϕ_i se encuentra directamente relacionado con el factor de compresibilidad z , el cual se muestra a continuación en la ecuación (8):

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (8)$$

Para un gas ideal es claro que $z = 1$. Aunque por otro lado, para gases reales, se conocen las ecuaciones viriales en las que el factor de compresibilidad se encuentra expandido en potencias de V o P .

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (9)$$

Donde B' y C' se conocen respectivamente como el segundo y el tercer coeficiente virial. Por lo que el coeficiente de fugacidad puede ser obtenido a partir del factor de compresibilidad de acuerdo a la ecuación (10):

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{z - 1}{P} dP \quad (10)$$

Con base en lo anterior, la fugacidad puede ser calculada y por consiguiente, la fuerza motriz puede ser determinada de forma precisa.

Algunos de los procesos de separación por membranas y una descripción detallada, de acuerdo con sus fuerzas motrices se clasifican en la Tabla 2.1 y 2.2.

Tabla 1.1. Clasificación de procesos basados en membranas de acuerdo a sus fuerzas motrices (Giovanna et al., 2012; Takht Ravanchi et al., 2009).

Fuerza Motriz	Presión (ΔP)	Concentración (ΔC)	Temperatura (ΔT)	Potencial Eléctrico (ΔV)
Ecuación Fenomenológica	Ley de Darcy	Ley de Fick	Ley de Fourier	Ley de Ohm
Operaciones con Membranas	Microfiltración	Separación de Gases	Destilación	Electro-díalisis
	Ultrafiltración	Perevaporación		
	Nanofiltración	<i>Carrier Mediated Transport</i>		
	Ósmosis inversa	Díalisis		
	Piezodíalisis	Díalisis por Difusión		

Tabla 1.2. Descripción de procesos basados en membranas de acuerdo a sus fuerzas motrices (Takht Ravanchi et al., 2009).

Fuerza Motriz	Procesos de membranas impulsados por la presión (ΔP)				
Proceso	Microfiltración	Ultrafiltración	Nanofiltración	Ósmosis inversa	Piezodiálisis
Membrana	Poros (A)simétricos	Poros Asimétricos	Material Compuesto	Poros Asimétricos o Material Compuesto	<i>Mosaic Membranes</i>
Grosor	$\approx 10 - 150\mu\text{m}$	$\approx 150\mu\text{m}$	Subcapa $\approx 150\mu\text{m}$ Capa superior $< 1\mu\text{m}$	Subcapa $\approx 150\mu\text{m}$ Capa superior $< 1\mu\text{m}$	$\approx 10^2\mu\text{m}$
Tamaño de poro	$\approx 0.05 - 10\mu\text{m}$	$\approx 1 - 100\text{nm}$	$\approx 2\text{nm}$	$< 2\text{nm}$	No porosa
Principio de separación	Mecanismo de Tamizado	Mecanismo de Tamizado	Tamizado y Repulsión Electroestática	Repulsión Estérica y Electroestática	Transporte Iónico
Material de la membrana	Polimérica, cerámica	Polimérica, cerámica	Poliamida	Triacetato de celulosa, poliamida	Membrana de Intercambio Catiónico/Aniónico

Fuerza Motriz	Procesos de membranas impulsados por la concentración (ΔC)				
Proceso	Separación de gases	Perevaporación	Carrier mediated transport	Diálisis	Diálisis por Difusión
Membrana	Poros Asimétricos o Material Compuesto	Material Compuesto	SLM o ELM	Homogénea	Membranas de Intercambio Iónico
Grosor	$\approx 0.1\mu\text{m}$ (Capa superior)	$\approx 0.1\mu\text{m}$ (Capa superior)	20 – 150 μm (SLM) $\approx 0.1 - 1\mu\text{m}$ (ELM)	10 – 100 μm	100 – 500 μm

Tabla 1.2. (continuación). Descripción de procesos basados en membranas de acuerdo a sus fuerzas motrices (Takht Ravanchi et al., 2009).

Proceso	<u>Separación de gases</u>	Perevaporación	Carrier mediated transport	Diálisis	Diálisis por Difusión
Tamaño de poro	No porosa o $< 1\mu\text{m}$	No porosa	No porosa	No porosa	No porosa
Principio de separación	Solución-Difusión (No porosa) o Difusión de Knudsen (Porosa)	Solución-Difusión	Afinidad al transportador	Solución-Difusión	Mecanismo de Exclusión de Donnan
Material de la membrana	Polímero elastomérico y vítreo	Polímero elastomérico y vítreo	Membrana porosa hidrofóbica como soporte	Polímeros hidrofílicos	Membrana de Intercambio Catiónico/Aniónico

SLM: Supported Liquid Membranes y ELM: Emulsion Liquid Membranes.

Fuerza Motriz	<i>Procesos de membranas impulsados por la temperatura (ΔT)</i>	<i>Procesos de membranas impulsados por el potencial eléctrico (ΔV)</i>
Proceso	Destilación	Electrodiálisis
Membrana	Poros Simétricos o Asimétricos	Membranas de Intercambio Catiónico/Aniónico
Grosor	20 – 100 μm	100 – 500 μm
Tamaño de poro	$\approx 0.2 - 1.0\mu\text{m}$	No porosa
Principio de separación	Equilibrio Líquido-Vapor	Mecanismo de Exclusión de Donnan
Material de la membrana	Membranas hidrofóbicas (Politetrafluoroetileno, polipropileno)	Membranas hidrofóbicas (Politetrafluoroetileno, polipropileno)

1.4. Mecanismos de Transporte para gases a través de Membranas.

Actualmente se utilizan membranas tanto porosas como densas, como barreras selectivas en la separación de gases. La Figura 1.4 ilustra algunos de los mecanismos de permeación de gases. Se muestran tres tipos de membranas porosas, que difieren en el tamaño de sus poros. Si los poros son relativamente grandes, de 0.1 a 10 μm , los gases fluyen a través de la membrana por *flujo convectivo*, y no se produce ninguna separación. Si los poros son más pequeños que 0.1 μm , entonces el diámetro de los poros es del mismo tamaño o menor que la trayectoria libre media de las moléculas del gas. La difusión a través de dichos poros se rige por la *difusión de Knudsen*. Finalmente, si los poros de la membrana son extremadamente pequeños, del orden 5 – 20 Å , los gases se separan mediante un *tamizado molecular*. El transporte a través de este tipo de membrana es complejo e incluye tanto la difusión en la fase gaseosa como la difusión de especies adsorbidas en la superficie de los poros. Por otro lado se encuentran las membranas densas o no porosas, donde el transporte se realiza de acuerdo con un mecanismo de *solución-difusión* con flujo basado en la Ley de Fick (Baker, 2004; Pabby, Rizvi, & Sastre, 2009).

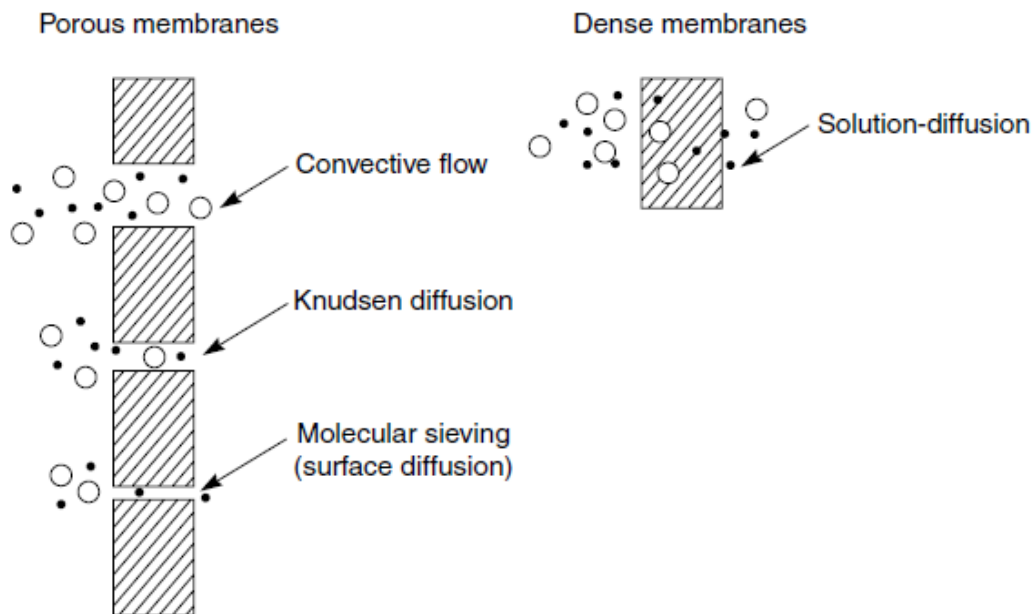


Figura 1.4. Mecanismos de permeación de gases a través de membranas porosas y no porosas (Baker, 2004).

a) *Mecanismo de Solución-Difusión.*

La Figura 1.5 muestra perfiles típicos de un soluto para mezclas de gases a través de membranas porosas y no porosas, incluido el efecto de la capa límite para fluidos externos. Para la membrana porosa, se muestra un perfil continuo de presión parcial, mientras que para la membrana no porosa se muestra un perfil de concentración dentro de la membrana donde se disuelve el soluto. Suponiendo que existe un equilibrio termodinámico en las interfaces fluido-membrana, las concentraciones en la ley de Fick se encuentran relacionadas con presiones parciales adyacentes a las caras de la membrana según la ley de Henry como se muestra en las expresiones (11) y (12) (Seader et al., 2011):

$$H_{i_0} = c_{i_0}/p_{i_0} \quad (11)$$

y

$$H_{i_L} = c_{i_L}/p_{i_L} \quad (12)$$

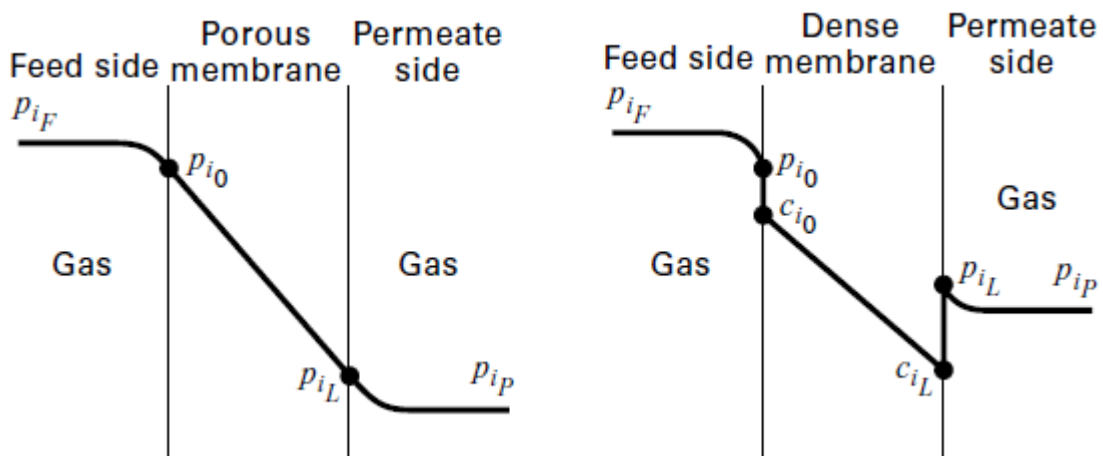


Figura 1.5. Perfil de presión parcial de un soluto i para una mezcla gaseosa a través de una membrana porosa (izquierda) y una membrana no porosa (derecha) (Seader et al., 2011).

Si se asume que H_i es independiente de la presión total y que la temperatura es constante en ambos lados de la membrana, entonces:

$$H_i = H_{i_0} = H_{i_L} \quad (13)$$

Combinando las expresiones (11) a (13) con la ley de Fick, el flux está dado por:

$$J_i = \frac{D_i}{l_M} (c_{i_0} - c_{i_L}) = \frac{H_i D_i}{l_M} (p_{i_0} - p_{i_L}) \quad (14)$$

Asimismo, si las resistencias de transferencia de masa externa se desprecian o bien son insignificantes, dado a que la permeación es más lenta que la difusión a través de las capas límite, entonces $p_{i_0} = p_{i_F}$ y $p_{i_L} = p_{i_P}$, dando:

$$J_i = \frac{H_i D_i}{l_M} (p_{i_F} - p_{i_P}) = \frac{P_{M_i}}{l_M} (p_{i_F} - p_{i_P}) \quad (15)$$

donde

$$P_{M_i} = H_i D_i \quad (16)$$

Por lo tanto, la permeabilidad P_{M_i} del soluto i a través de la membrana, depende tanto de la solubilidad del componente gaseoso en la membrana como de su difusividad. El efecto de la temperatura por encima de un intervalo de 50°C puede representarse tanto para la solubilidad como para la difusividad mediante ecuaciones de tipo Arrhenius (Pabby et al., 2009; Seader et al., 2011):

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (17)$$

$$H = H_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (18)$$

donde E_d es la energía de activación para la difusión, ΔH_s es la entalpía de solución y D_0 y H_0 son las constantes pre-exponenciales independientes de la temperatura.

Para lograr eficientemente la separación de una mezcla, una membrana debe poseer una alta *permeancia*, P_{M_i}/l_M , así como una alta relación de permeancias

para las dos especies separadas por la membrana, ésta última también llamada *selectividad*. La permeancia para una especie dada que se difunde a través de una membrana de un espesor dado l_M es análoga al coeficiente de transferencia de masa, es decir, el caudal de dicha especie por unidad de área de sección transversal de la membrana por unidad de fuerza motriz a través del espesor de la membrana. Mientras que la selectividad, se define como la capacidad de separar de manera específica un componente de dicha mezcla, de los demás (Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiqul Gani, 2010; Seader et al., 2011).

La selectividad o *factor de separación ideal* α_{ij}^* puede ser expresado como la relación de las permeabilidades de los componentes individuales i y j , o bien, en función de las fracciones molares de los componentes del lado del flujo de retención –y de la alimentación– (x) y del lado del flujo permeado (y) como se muestra en la expresión (19) (Geankoplis, 2003; Pabby et al., 2009):

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (19)$$

Para la separación de una mezcla gaseosa binaria de A y B en ausencia de una capa límite externa o resistencias de transferencia de masa, los flujos de A y B se encuentran dados por (20) y (21):

$$J_A = \frac{H_A D_A}{l_M} (p_{AF} - p_{AP}) = \frac{H_A D_A}{l_M} (x_A P_F - y_A P_P) \quad (20)$$

y

$$J_B = \frac{H_B D_B}{l_M} (p_{BF} - p_{BP}) = \frac{H_B D_B}{l_M} (x_B P_F - y_B P_P) \quad (21)$$

Cuando no es utilizado ningún gas de arrastre, la relación entre J_A y J_B fija la composición del permeado, de modo que es simplemente la relación de y_A y y_B en el gas permeado. Así que:

$$\frac{J_A}{J_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{H_A D_A (x_A P_F - y_A P_P)}{H_B D_B (x_B P_F - y_B P_P)} \quad (22)$$

Si la presión del flujo permeado P_P es despreciable comparada con la presión de alimentación P_F , de manera que $y_A P_P \ll x_A P_F$ y $y_B P_P \ll x_B P_F$, entonces la ecuación previa puede ser reordenada y obtener el factor de separación ideal $\alpha_{A,B}^*$, dado en la ecuación (23).

$$\alpha_{A,B}^* = \frac{H_A D_A}{H_B D_B} = \frac{P_{M_A}}{P_{M_B}} \quad (23)$$

Por lo tanto, un alto factor de separación resulta de un alto índice de solubilidad, un alto índice de difusividad, o ambos. El factor depende tanto de los fenómenos de transporte como de los equilibrios termodinámicos.

Cuando la presión en el permeado no es despreciable, se puede obtener una expresión para el factor de separación $\alpha_{A,B}$ en términos de la relación de presiones $r = P_P/P_F$, y la fracción molar de A del lado de la alimentación x_A :

$$\alpha_{A,B} = \alpha_{A,B}^* \left[\frac{\left(\frac{x_B}{y_B}\right) - r \alpha_{A,B}}{\left(\frac{x_B}{y_B}\right) - r} \right] \quad (24)$$

dado a que $y_A + y_B = 1$, es posible sustituir la identidad: $x_B y_A + x_B y_B = x_B$,

$$\alpha_{A,B} = \alpha_{A,B}^* \left[\frac{x_B \left(\frac{y_A}{y_B} + 1\right) - r \alpha_{A,B}}{x_B \left(\frac{y_A}{y_B} + 1\right) - r} \right] \quad (25)$$

Finalmente reemplazando x_B con $1 - x_A$, la ecuación para el factor de separación se define como se muestra finalmente en la ecuación (26):

$$\alpha_{A,B} = \alpha_{A,B}^* \left[\frac{x_A(\alpha_{A,B} - 1) + 1 - r\alpha_{A,B}}{x_A(\alpha_{A,B} - 1) + 1 - r} \right] \quad (26)$$

Se trata de una ecuación implícita para $\alpha_{A,B}$ en términos de la relación de presiones r , y x_A , la cual se resuelve fácilmente para $\alpha_{A,B}$ al reorganizar la ecuación en una forma cuadrática. En el límite cuando $r = 0$, $\alpha_{A,B} = \alpha_{A,B}^* = P_{M_A}/P_{M_B}$.

b) Difusión de Knudsen

La difusión de Knudsen puede tomar lugar en una membrana microporosa o a través de los pequeños poros de las membranas poliméricas densas. En este mecanismo de transporte, se pretende describir la difusión media de la especie química en el interior de una membrana porosa, en función de un coeficiente efectivo de difusión D_{e_i} . Para lo cual, la ecuación de difusividad es modificada para tener en cuenta ambos mecanismos de difusión (Bird, Stewart, & Lightfoot, 2002; Pabby et al., 2009; Seader et al., 2011):

$$D_{e_i} = \frac{\epsilon}{\tau} \left[\frac{1}{(1/D_i) + (1/D_{Kn})} \right] \quad (27)$$

donde ϵ es la porosidad de la membrana y τ es la tortuosidad en el camino de sus poros. El flujo de Knudsen se caracteriza por la trayectoria libre media (λ) de las moléculas, la cual es más grande que el tamaño de los poros, y por lo tanto las colisiones entre las moléculas y las paredes de los poros son más frecuentes que las colisiones intermoleculares. El límite inferior de significancia para el mecanismo de Knudsen generalmente se ha establecido en un diámetro de poro promedio $d_p > 20 \text{ \AA}$. La ecuación clásica de Knudsen para la difusión de un gas se muestra en (28) (Pabby et al., 2009; Seader et al., 2011):

$$D_{Kn} = \frac{d_p \bar{v}_i}{3} \quad (28)$$

donde \bar{v}_i es la velocidad molecular promedio dada por $\bar{v}_i = (8RT/\pi M_i)^{1/2}$, donde M_i es el peso molecular del soluto i . Por lo que,

$$D_{Kn} = \frac{d_p \bar{v}_i}{3} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} = 48.5 d_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (29)$$

donde $d_p [=] m$, $T [=] K$ y $d_p [=] g/mol$. Por lo tanto, para la difusión de Knudsen, la raíz cuadrada de la relación inversa de los pesos moleculares dará el factor de separación –con excepción para las especies gaseosas de pesos moleculares muy diferentes–. Esta relación también es llamada la Ley de Difusión de Graham.

$$\alpha_{A,B}^* = \frac{P_{MA}}{P_{MB}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (30)$$

Sin embargo, se han hecho investigaciones que indican que el mecanismo de difusión de Knudsen puede ser significativo para tamaños de poro de $d_p \sim 5 \text{ \AA}$ (Gilron & Soffer, 2002; Pabby et al., 2009). El flujo de Knudsen en esta región adopta una forma ligeramente diferente, como se indica en la expresión (31):

$$D_{Kn} = g_d d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (31)$$

donde g_d es la probabilidad de que una molécula pueda hacer un salto en la dirección correcta.

c) Tamizado Molecular.

El tamizado molecular es el mecanismo de transporte dominante cuando el tamaño de los poros es comparable a las dimensiones moleculares, 3 – 5 \AA ; por lo tanto, la molécula más pequeña penetrará, y la más grande será retenida. Las dimensiones

de una molécula son generalmente descritas con el radio de Lennard-Jones o el radio de Van der Waals. Un tipo de ecuación de Arrhenius sigue siendo válida para un transporte activado, como en el mecanismo de solución-difusión, pero se debe prestar atención sobre el término pre-exponencial D_0 . A partir de la Teoría del Estado de Transición este factor puede ser expresado como se muestra en la ecuación (32) (Pabby et al., 2009):

$$D_0 = g_a d_p \lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{S_{ad}}{R}\right) \quad (32)$$

donde S_{ad} es la entropía de activación para difusión y, k y h son las constantes de Boltzmann y de Planck, respectivamente. La selectividad de separación en el tamizado molecular normalmente disminuirá con el aumento de la temperatura, debido al aumento de la velocidad de difusión de los componentes permeables.

1.5. Diseño de Procesos de Separación de Gases por Membranas.

A través de los últimos años se han realizado importantes avances en el desarrollo de nuevas aplicaciones de membranas, nuevos materiales eficientes, así como en su diseño de proceso en unidades modulares. En comparación con otros equipos de separación, los separadores por membranas son más compactos, requieren de menor capital y son más sencillos de operar, controlar y mantener; sin embargo, las unidades de separación por membranas requieren de una construcción modular, es decir, en una serie de unidades paralelas requeridas para aplicaciones a gran escala; en contraste con las técnicas de separación convencionales, donde los equipos más grandes se diseñan a medida que aumenta el tamaño de la planta (Seader et al., 2011).

Existen dos principales diseños operativos para un proceso de separación de gases basado en membranas: flujo directo y flujo indirecto. La representación esquemática de estos diseños se muestra en la Figura 1.6. En los modelos de flujo indirecto, la alimentación fluye paralela a la membrana. En contraste, en el modelo de flujo

directo, la alimentación es forzada a fluir perpendicularmente a la membrana, lo cual tiene una mayor tendencia a fenómenos de ensuciamiento que el modelo de flujo indirecto; por lo que para aplicaciones industriales, se prefiere el funcionamiento por flujo indirecto (Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiquil Gani, 2010).

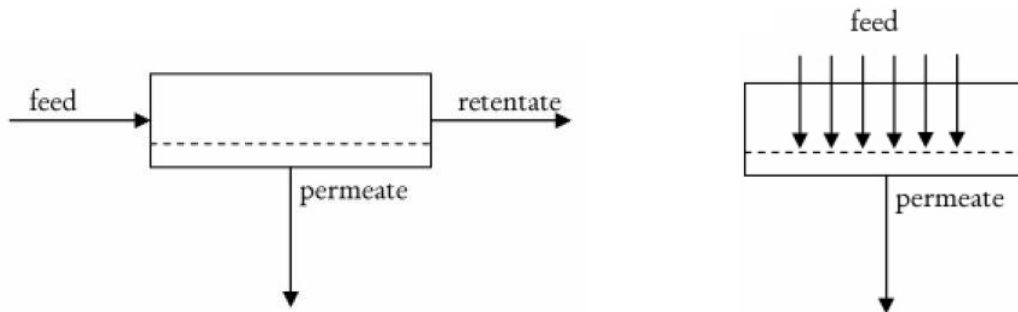


Figura 1.6. Representación esquemática de una etapa de separación por membrana a flujo indirecto (izq.) y flujo directo (der.) (Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiquil Gani, 2010).

En la Figura 1.7 se muestran los cuatro principales modelos de flujo indirecto que han recibido atención considerable por su similitud comparable a los patrones de flujo utilizados para el diseño de intercambiadores de calor. Estos modelos son a) mezcla perfecta, b) flujo a contracorriente, c) flujo paralelo y d) flujo cruzado. A continuación se explican brevemente dos de ellos (Seader et al., 2011).

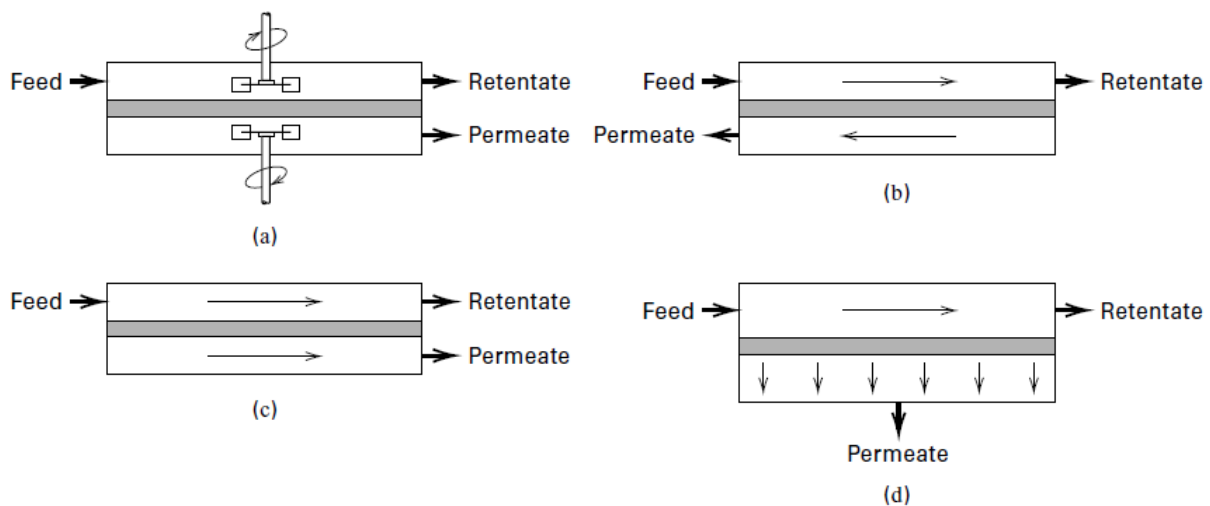


Figura 2.7. Representación esquemática de los modelos de flujo indirecto a) mezcla perfecta, b) flujo a contracorriente, c) flujo paralelo y d) flujo cruzado (Seader et al., 2011).

a) *Modelo de Mezcla Perfecta.*

Cuando la velocidad del flujo de la sustancia permeada es una pequeña fracción de la alimentación, existe un cambio mínimo en la composición. Por lo que los resultados obtenidos al usar el modelo de mezcla completa proporcionan estimados razonables de la pureza de la sustancia permeada. El balance global y parcial de materia en base al diagrama de flujo de proceso para mezcla perfecta para un sistema binario mostrado en la Figura 1.8, se muestran a continuación (Geankoplis, 2003; Seader et al., 2011):

Balance Global:

$$n_F = n_R + n_P \quad (33)$$

Balance Parcial:

$$x_{Fi} n_F = x_{Ri} n_R + y_{Pi} n_P, \quad i = A, B \quad (34)$$

donde n_F es el flujo de alimentación total, n_R es el flujo de retención y n_P es el flujo de permeado. El corte o fracción de sustancia permeada de alimentación θ , se define como:

$$\theta = \frac{n_P}{n_F} \quad (35)$$

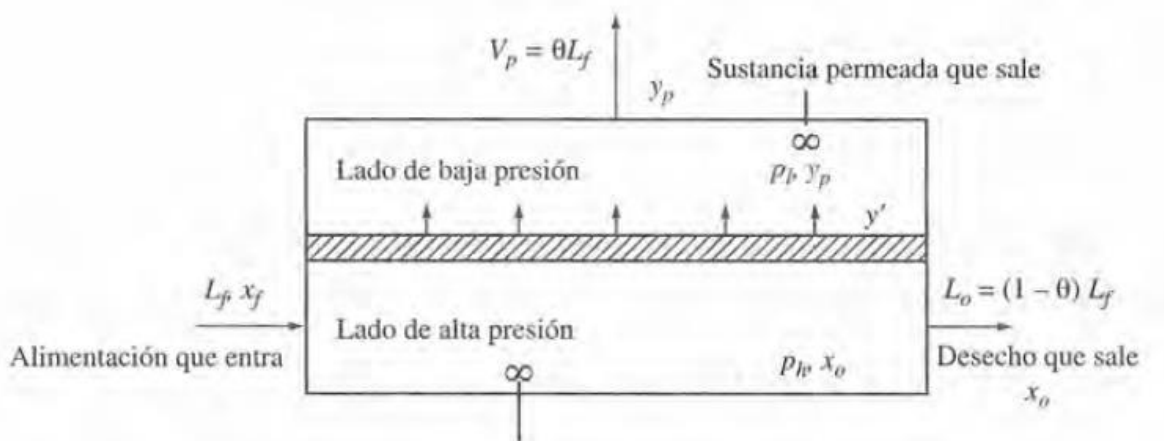


Figura 1.8. Diagrama de flujo de proceso para el modelo Mezcla Perfecta para módulos con membranas (Geankoplis, 2003).

Por lo que, $1 - \theta = n_R/n_F$. Si todos los componentes de la alimentación tienen una permeabilidad finita, θ puede variar de 0 a 1 ($0 \leq \theta \leq 1$), es decir, que para un valor de $\theta = 1$, toda la alimentación se permea y no se logra ninguna separación. Sustituyendo la ecuación (35) en los balances de materia (33) y (34), tenemos que:

$$x_{R_i} = \frac{x_{F_i} - y_{P_i}\theta}{1 - \theta} \quad (36)$$

donde la concentración del componente A en la corriente de permeado, y_{P_A} está dada por la ecuación cuadrática dependiente de la selectividad ideal $\alpha_{A,B}^*$:

$$\frac{y_{P_A}}{1 - y_{P_A}} = \frac{\alpha_{A,B}^* [x_{R_A} - r y_{P_A}]}{(1 - x_{R_A}) - r(1 - y_{P_A})} \quad (37)$$

donde r es la relación de presiones $r = P_P/P_F$. Por lo que basados en la ley de Fick y el balance anterior, es posible obtener el área de permeación requerida para la separación de dicha mezcla gaseosa.

$$A_m = \frac{y_{P_A} n_P}{(P_{M_A}/l_M)(x_{R_A} P_F - y_{P_A} P_P)} = \frac{y_{P_A} \theta n_F}{(P_{M_A}/l_M)(x_{R_A} P_F - y_{P_A} P_P)} \quad (38)$$

b) Modelo de Flujo Cruzado.

En este caso la velocidad longitudinal de la corriente de alta presión es lo bastante grande como para esta corriente de gas fluya de forma paralela a la membrana. Del lado de la membrana con baja presión, la corriente permeada casi es atraída al vacío, de modo que el flujo es esencialmente perpendicular a la membrana. Este modelo supone que no hay mezcla en ambos lados de la membrana. Por lo tanto, la composición de la sustancia permeada en cualquier punto a lo largo de la membrana está determinada por las velocidades relativas de permeación de los componentes de la alimentación en ese punto.

El balance de materia para A en el elemento de volumen diferencial mostrado en la Figura 1.9, se expresa como:

$$y_A dn = d(nx_A) = x_A dn + n dx_A \quad (39)$$

O bien,

$$\frac{dn}{n} = \frac{dx_A}{y_A - x_A} \quad (40)$$

Si en la expresión dada en (40), se sustituye la ecuación del factor de separación (19) $\alpha_{A,B} = \alpha$ en función de las composiciones molares, se tiene que:

$$\frac{dn}{n} = \left[\frac{1 + (\alpha - 1)x_A}{x_A(\alpha - 1)(1 - x_A)} \right] dx_A \quad (41)$$

Integrando en los límites del elemento diferencial, es decir, de n a n_R y de x_A a x_{A_R} :

$$n = n_R \left[\left(\frac{x_A}{x_{R_A}} \right)^{\left(\frac{1}{\alpha-1} \right)} \left(\frac{1 - x_{R_A}}{1 - x_A} \right)^{\left(\frac{1}{\alpha-1} \right)} \right] \quad (42)$$

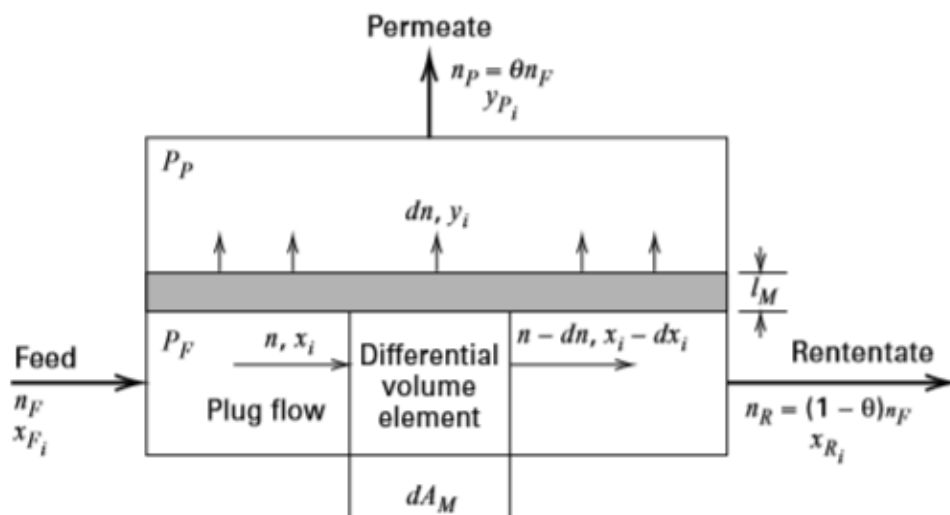


Figura 1.9. Diagrama de flujo de proceso para el modelo de Flujo Cruzado para módulos con membranas (Seader et al., 2011).

Finalmente la fracción molar de A en el flujo permeado, y_{PA} y el área superficial total requerida de la membrana se obtienen mediante las ecuaciones (43) y (44):

$$y_{PA} = x_{RA}^{\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)} \left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) \left[(1-x_{RA})^{\left(\frac{\alpha}{\alpha-1}\right)} \left(\frac{x_{FA}}{1-x_{FA}}\right)^{\left(\frac{\alpha}{\alpha-1}\right)} - x_{RA}^{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)} \right] \quad (43)$$

y

$$A_M = \int_{x_{RA}}^{x_{FA}} \frac{l_M y_A dn}{P_{MA} (x_A P_F - y_A P_P)} \quad (44)$$

Por otro lado, el cálculo del grado de separación de una mezcla binaria en un módulo de membrana que utiliza patrones de flujo en paralelo o contracorriente implica una solución numérica de EDO. En la Figura 1.10 se muestra una solución representativa para la separación de aire (20.9% en moles de O_2) a condiciones de $\alpha^* = 5$ y $r = 0.2$. Para una fracción de alimentación permeada dada, θ , se puede observar que las mejores separaciones se dan con flujo cruzado (D) y flujo a contracorriente (C).

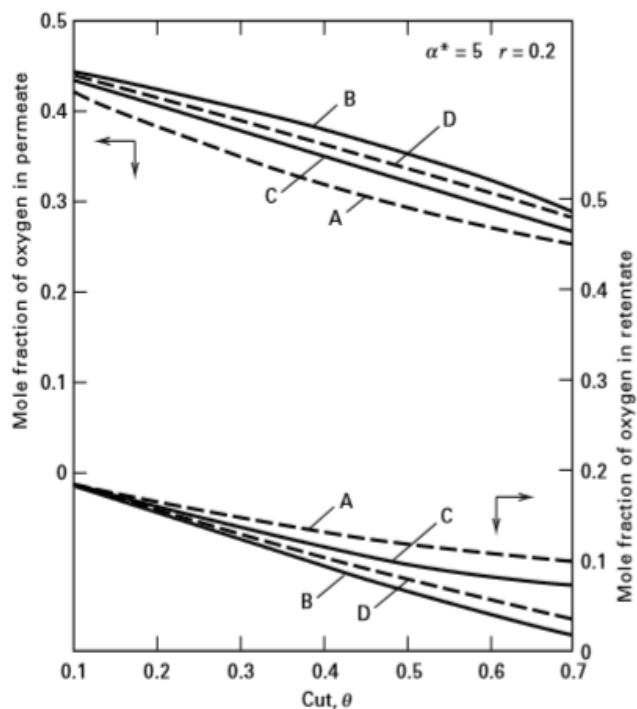


Figura 1.10. Efecto del patrón de flujo para un módulo de membrana en un proceso de separación de aire.
A, mezcla perfecta; B, flujo a contracorriente; C, flujo en paralelo; D, flujo cruzado (Seader et al., 2011).

Cuando la corriente de interés procedente de un diseño de una etapa no cumple el nivel de pureza requerido, la corriente de retenido y/o de permeado puede ser tratada en un proceso de múltiples etapas –también llamado operación en cascada– como se muestra en la Figura 1.11 (Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiqul Gani, 2010; Seader et al., 2011).

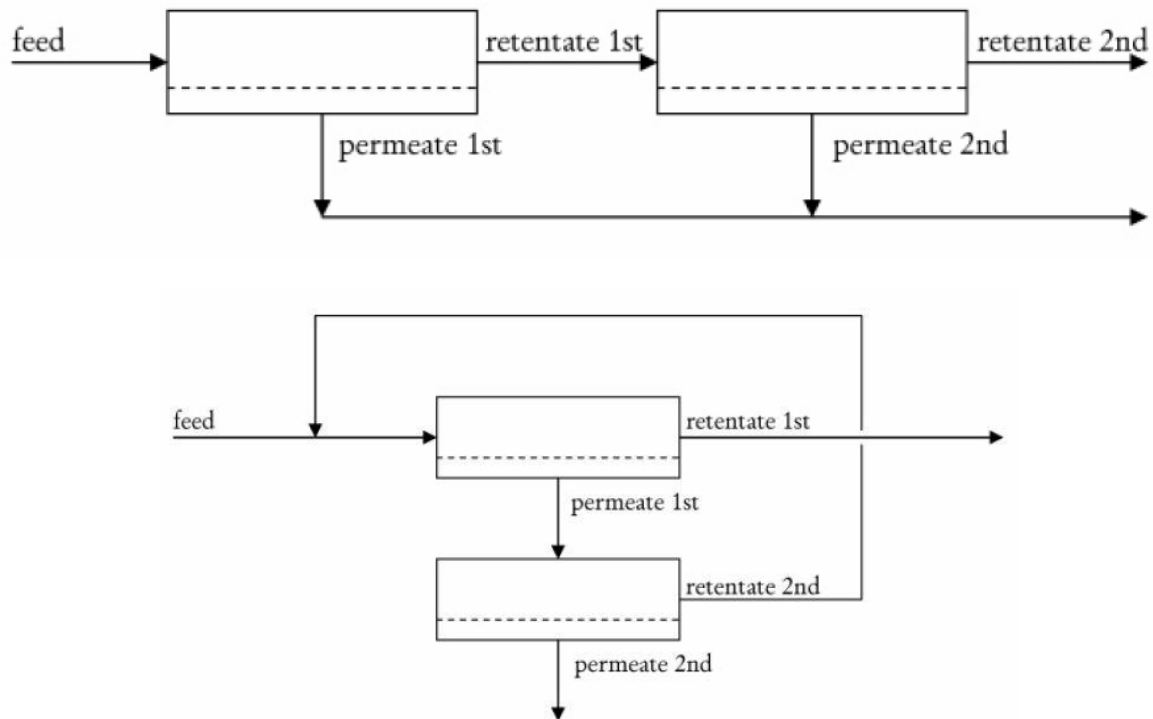


Figura 1.11. Diagrama general de un sistema de separación por membrana de dos etapas (arriba), con recirculación (abajo) (Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiqul Gani, 2010).

1.6. Redes Metal Orgánicas (MOF).

En las últimas décadas, se han descrito una gran cantidad de materiales que contienen iones metálicos unidos por especies moleculares. Esta colección de compuestos se ha denominado de diversas maneras: Redes Metal Orgánicas (MOF), polímeros de coordinación, materiales híbridos orgánicos-inorgánicos y análogos orgánicos de zeolitas (Rowsell & Yaghi, 2004).

El término *polímero de coordinación* hace referencia a la conexión extendida de un metal y monómeros del ligando mediante enlaces de coordinación sin tener en cuenta su estructura o morfología final. Las *Redes Metal Orgánicas* son materiales híbridos, microporosos, formados por la asociación de centros metálicos coordinados a ligandos orgánicos, que muestran una fuerte unión en sus enlaces, así como una estructura geoméricamente bien definida –lo cual implica una alta cristalinidad– (Kwon & Jeong, 2013; Rowsell & Yaghi, 2004).

Los MOFs son sintetizados mediante un proceso de ensamblaje que implica la formación continua de enlaces de coordinación entre iones metálicos (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , etc) y ligandos orgánicos (ácido dicarboxílico, aminas, etc). Los MOFs cuentan con tres ventajas sobre los demás materiales porosos. En primera instancia, los MOFs pueden tener poros microscópicos ($< 2\text{ nm}$) y grandes áreas superficiales –su área superficial específica tipo BET: Brunauer-Emmett-Teller ($1000 - 5000\text{ m}^2/g$) es mayor que la del carbón activado ($1000\text{ m}^2/g$) y las zeolitas ($\sim 1000\text{ m}^2/g$)–. En segundo lugar, se pueden sintetizar innumerables MOFs con diferentes tipos de formas y estructuras, mediante la selección de diferentes combinaciones de iones metálicos y ligandos orgánicos. Con base en ello, el tamaño del poro puede ser controlado alterando la longitud de cadena de los ligandos orgánicos; lo cual permite el diseño de materiales de adsorción adecuados para moléculas huésped objetivo. Finalmente, algunos MOFs tienen flexibilidad estructural, lo que conduce a un comportamiento de adsorción único (Yamamoto et al., 2013).

Los nodos metálicos en las estructuras MOF suelen ser átomos metálicos o en ocasiones, cúmulos metálicos –como los cúmulos metal-carboxilatos, metal-azolatos, etc–. Por otro lado, los componentes orgánicos, suelen ser ligandos multidentados, los cuales son frecuentemente carboxilatos, azoles, nitrilos, entre otros. Algunos ejemplos de éstos últimos son mostrados en la Figura 1.12. Las propiedades de los centros metálicos y los ligandos usualmente determinan las propiedades del material objetivo, tales como su porosidad, el tamaño de poro, la superficie de poro, etc. (Qiu & Zhu, 2009).

Debido a estas propiedades estructurales, las Redes Metal Orgánicas (MOFs) han cosechado una gran atención desde la década pasada, ya que han mostrado tener ciertas ventajas sobre las zeolitas, cuyos costos de producción suelen ser muy elevados. Por ello, las MOFs cuentan con amplio número de potenciales aplicaciones como en almacenamiento de energía, catálisis, detección química, síntesis de fármacos, separación química (Lin, Champness, & Schröder, 2010; Verploegh, Nair, & Sholl, 2015) y *separación selectiva de gases* tales como H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NO , entre otros hidrocarburos de cadena corta (Tian et al., 2014).

Existen decenas de miles de estructuras de Redes Metal Orgánicas catalogadas en la Base de Datos Estructural de Cambridge, sin embargo la estabilidad mecánica y química de algunas de las estructuras MOF, actualmente impiden las aplicaciones de estos materiales en diversos procesos. Un gran número de estructuras MOF no son estables después de la remoción del solvente (más notablemente los IRMOF-1) se descomponen rápidamente a una fase no porosa, cuando son expuestos, incluso a pequeñas cantidades de humedad. Una clase de MOFs desarrollada que muestra gran potencial para evitar estos problemas de estabilidad son las Redes Zeolíticas de Imidazol (ZIFs) (Tian et al., 2014).

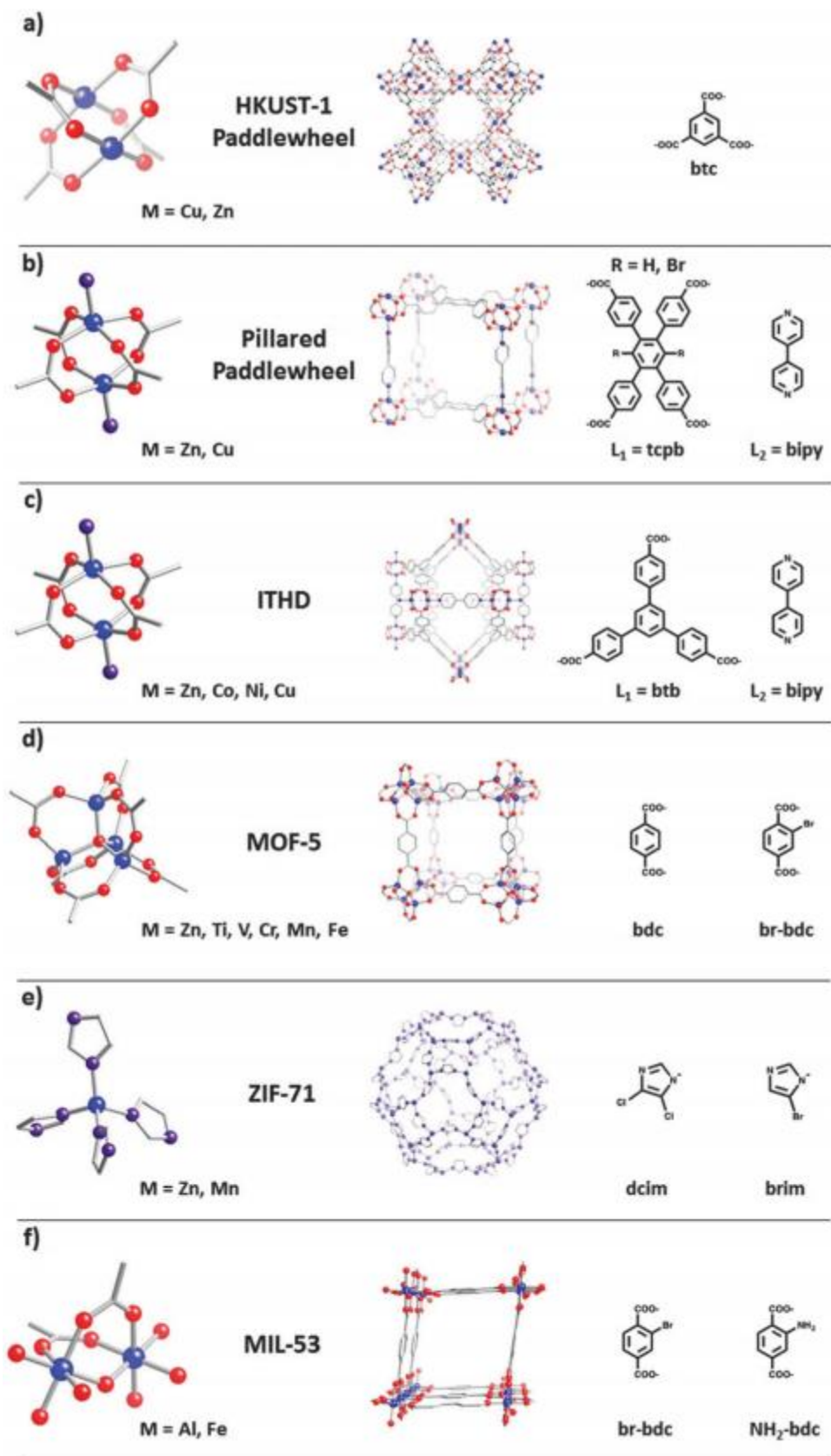


Figura 1.12. Estructuras cristalinas (centro) y sus Unidades Secundarias de Construcción (SBUs) –nodos metálicos (izq.) y ligantes (der.) de algunos MOFs. Átomos: azul – metal, rojo – oxígeno, morado – nitrógeno, gris – carbono y verde – cloro (Deria et al., 2014).

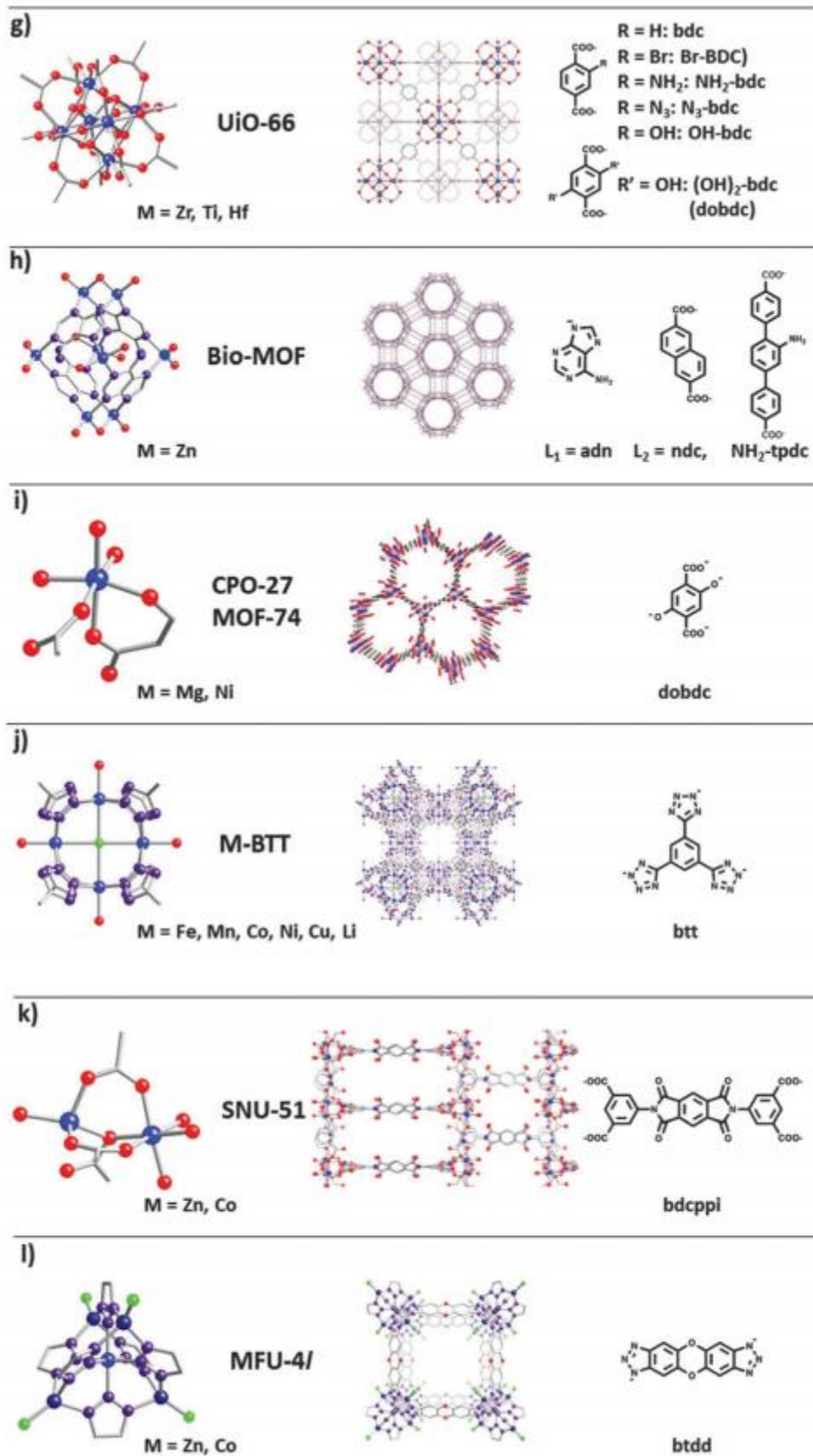


Figura 1.12 (continuación). Estructuras cristalinas (centro) y sus Unidades Secundarias de Construcción (SBUs) –nodos metálicos (izq.) y ligantes (der.) de algunos MOFs. Átomos: azul – metal, rojo – oxígeno, morado – nitrógeno, gris – carbono y verde – cloro (Deria et al., 2014).

Las Redes Zeolíticas de Imidazol (ZIFs), una subclase de las redes metal-orgánicas (MOFs), han surgido como un tipo de material poroso cristalino que combina propiedades altamente deseables tanto de las zeolitas como de los MOFs, como la microporosidad, altas áreas superficiales y excepcionales propiedades térmicas y estabilidad química; convirtiéndolos en candidatos ideales para su aplicación en la separación de gases (McCarthy, Varela-Guerrero, Barnett, & Jeong, 2010; Sun, Yu, & Jeong, 2018). Estas redes ZIFs están formadas por un ion metálico (Zn, Co, Fe o Cu) enlazado de forma coordinada y tetraédrica, con una molécula de imidazol (Im). Estas redes presentan un ángulo de enlace M – Im – M ($M = Zn, Co, Cu$), similar al ángulo de enlace T – O – T ($T = Si, Al, P$) que se presenta en las zeolitas, de 145° como se muestra en la Figura 1.13 (Tian et al., 2014; Venna & Carreon, 2010).

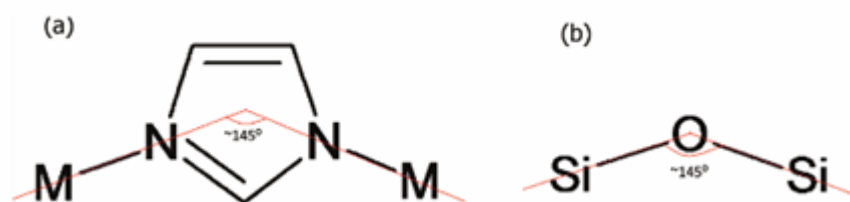


Figura 1.13. Ángulos de enlace en ZIFs (a) y en zeolitas (b) (Shah, McCarthy, Sachdeva, Lee, & Jeong, 2012).

Dos ventajas muy citadas de ZIFs sobre sus contrapartes de zeolitas, polímeros y sílice son: su capacidad de ajustarse con precisión para una separación cinética o termodinámica específica y sus excepcionalmente grandes áreas superficiales. Estas propiedades se logran gracias a la capacidad de seleccionar entre un gran número de ligandos derivados del imidazol. Además de su adaptabilidad estructural, los ZIFs han sido citados como poseedores de excepcional estabilidad química y térmica, atribuible a sus poros hidrófobos y sus fuertes enlaces metal-imidazol (James & Lin, 2017).

En particular, ZIF-8 (Figura 1.14) es una de las redes ZIF más estudiadas debido a sus posibles aplicaciones funcionales en el almacenamiento y separación de gases –como H_2 , CO_2 e hidrocarburos de cadena corta–. ZIF-8 es una red que presenta

grandes poros de 11.6 Å a los que se puede acceder a través pequeñas aperturas de 3.4 Å; tiene un grupo espacial cúbico ($I - 43m$) con dimensiones de celda unitaria de 16.32 Å, así como una estructura tipo zeolita sodalita (SOD). Debido a su estructura altamente porosa, gran volumen de poro, diámetro de poros dentro del rango de los diámetros cinéticos de varias moléculas gaseosas, su alta capacidad de adsorción de CO_2 , su gran estabilidad térmica (hasta 550°C), su naturaleza hidrofóbica, y sus fuertes enlaces de tipo covalente, ZIF-8 es una opción atractiva para su aplicación en la separación de gases. Además, se ha demostrado que ZIF-8 es químicamente estable en presencia de agua y algunos hidrocarburos aromáticos como el benceno, los cuales son impurezas típicas en el gas natural, lo que hace que esta red metal-orgánica en particular, sea potencialmente útil para la separación de compuestos derivados de la industria del petróleo (Tian et al., 2014; Venna & Carreon, 2010; C. Zhang & Koros, 2015).

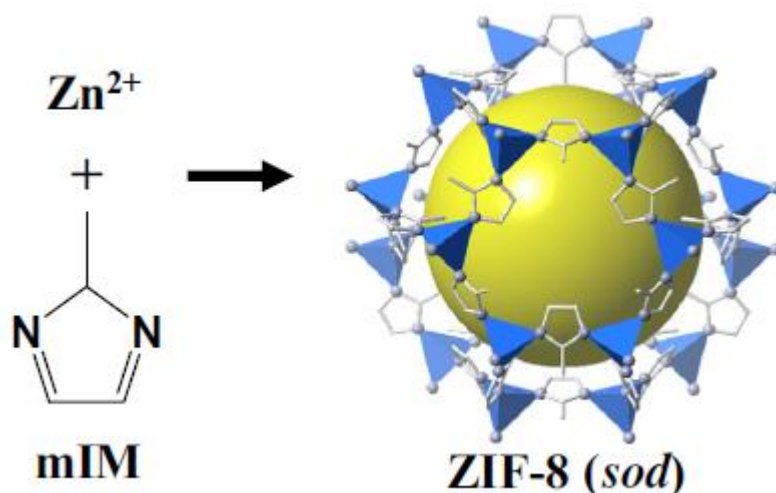


Figura 1.14. Estructura cristalina de ZIF-8: Zn (poliedros), N (esferas) y C (líneas) (Banerjee et al., 2008).

1.7. Métodos de Síntesis de MOFs.

Se han explorado una gran variedad de métodos para obtener MOFs, tales como (Qiu & Zhu, 2009):

a) Método de evaporación de disolvente.

Este método es uno de los más comúnmente utilizados. En esta técnica, los cristales crecen en soluciones saturadas y la solubilidad incrementa con la temperatura, por lo que los cristales pueden aparecer durante la etapa de enfriamiento.

b) Método de difusión.

El principio de este método es colocar en contacto lento las diferentes especies. Este método se prefiere para obtener cristales únicos adecuados para análisis de difracción de rayos X, en lugar de productos no cristalinos o poli-cristalinos poco solubles.

c) Método Hidrotérmico/Solvotérmico.

Este método explota el auto-ensamblaje de los productos a partir de precursores solubles. Originalmente, fue utilizado para la síntesis de zeolitas, pero se ha adaptado a la síntesis de MOFs. El rango de temperatura operacional es de 80 a 260°C dentro de un espacio cerrado (autoclave) bajo presión. Esta técnica puede ser influenciada principalmente por la velocidad de enfriamiento al final de la reacción.

d) Método asistido por microondas y método ultrasónico.

Estos métodos son utilizados para la síntesis de alta velocidad. Así mismo, son buenas técnicas para controlar el tamaño y la forma de las partículas resultantes.

En la tabla siguiente –Tabla 1.3– se pueden observar algunos de los métodos más utilizados para la síntesis de Redes Metal Orgánicas (MOFs) utilizados actualmente.

Tabla 1.3. Métodos de síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) más comunes (Zheng, Pan, Lai, & Huang, 2013).

Método	Tipo de Energía	Tiempo	Temperatura (°C)
Solvotérmico	Energía térmica	48 h – 96 h	81 – 180
Microondas	Radiación de microondas	4 min – 4 h	30 – 100
Electroquímico	Energía eléctrica	10 – 30 min	0 – 30
Mecanoquímico	Energía mecánica	30 min – 2 h	25
Sonoquímico	Radiación ultrasónica	30 min – 180 min	0 – 40
Evaporación Lenta	No hay energía externa	7 días – 7 meses	25

1.8. Síntesis de Membranas de MOFs.

Como se mencionó anteriormente, existe una amplia variedad de membranas, ya que pueden ser sintetizadas en fase líquida o sólida, usando materiales orgánicos y/o inorgánicos, pueden ser homogéneas o heterogéneas, simétricas o asimétricas, porosas o no porosas (densas), eléctricamente neutras o cargadas y pueden presentar propiedades isotrópicas o anisotrópicas (Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiqul Gani, 2010).

Las membranas pueden ser soportadas o no, con algún material que sea compatible; aunque cabe mencionar, que las membranas no soportadas necesitan ser lo suficientemente gruesas para que puedan ser sostenidas por sí mismas con un espesor mayor a 50 μm y así tener una estabilidad mecánica mínima (Gallucci et al., 2013). Dentro de los soportes más utilizados son: la sílica, la alúmina, los soportes metálicos y las películas poliméricas (Y. Li, Wee, Volodin, Martens, &

Vankelecom, 2015). Los soportes de sílica y alúmina aportan una mejor calidad en la superficie, con lo que se obtienen membranas con capas delgadas selectivas. Por otro lado, los soportes metálicos son más robustos que los soportes de sílica y alúmina, pero presentan cualidades superficiales más pobres (Gallucci et al., 2013).

Actualmente, ya se han sintetizado diversas membranas de MOFs en la superficie de algún sustrato o soporte con propiedades específicas para su aplicación. Por ejemplo, aquellas membranas de MOFs que requieren que los cristales estén perfectamente integrados entre ellos, para garantizar máxima selectividad y evitar la presencia de orificios o brechas que puedan interferir de manera importante en la formación de las membranas, y a su vez, en su capacidad de separación. Para la síntesis de membranas, es importante considerar su estabilidad en condiciones de presión y temperaturas elevadas, así como la capacidad de repetición de los resultados en un tiempo de uso prolongado (Qiu, Xue, & Zhu, 2014). Desde la década pasada, se han desarrollado muchos métodos de síntesis de películas y membranas de MOF, tales como el crecimiento directo, el crecimiento capa por capa, el crecimiento secundario, la tecnología de electrospinning y microondas. Sin embargo, los más utilizados son la síntesis de crecimiento *in situ* (Liu, Hu, Khan, & Lai, 2010) y la síntesis de crecimiento secundario (sembrado) (Ranjan & Tsapatsis, 2009; Varela-Guerrero, Victor, Yeonshick Yoo, Michael C. McCarthy, 2010; Yoo, Lai, & Jeong, 2009).

a) *Crecimiento directo sobre soportes no modificados.*

El crecimiento directo se lleva a cabo cuando el sustrato –o soporte– se sumerge en la solución de crecimiento, sin ningún cristal previamente unido a la superficie. La nucleación y la integración de los cristales sobre el soporte suceden durante la misma etapa de síntesis. Cabe mencionar, que la interacción soporte-MOF se favorece cuando el sustrato está hecho del mismo metal que el MOF que crecerá en la superficie. Sin embargo, sigue siendo difícil preparar membranas continuas de MOF por una ruta de síntesis solvotérmica directa, ya que la nucleación

heterogénea de cristales MOF en la superficie no resulta eficiente (Qiu et al., 2014; X. Zhang et al., 2013).

b) Crecimiento directo sobre soportes modificados.

En la mayoría de los casos, se realiza la modificación del soporte poroso para favorecer la nucleación heterogénea y posteriormente, generar el crecimiento directo de las membranas. Este método de síntesis de membranas de MOFs es simple y conveniente, aunque en ocasiones se requieren de múltiples pasos, ya que la nucleación heterogénea y el crecimiento de los cristales de MOFs en el soporte poroso no son siempre favorecidos. Por ello, se requieren de algunos pasos previos antes de iniciar el tratamiento solvotérmico para ayudar al adecuado crecimiento de los cristales de MOF (Kwon & Jeong, 2013; Qiu et al., 2014).

c) Modificación del Soporte posterior a la síntesis.

En ocasiones, las modificaciones posteriores a la síntesis pueden mejorar la estabilidad de los MOFs. Para ello, se requiere de ajustar la estructura de los poros y modificar las paredes interiores de las cavidades generadas por los poros, mejorando así, la interacción entre los canales y las moléculas de separación (Qiu et al., 2014).

Del mismo modo, se han desarrollado otros métodos como el de sol-gel y de contra-difusión, para la síntesis de membranas de MOF. Aunque ha habido un enorme progreso, la mayoría de las membranas reportadas hasta ahora han sido de tipo disco plano con tamaños limitados. Las membranas actuales de MOFs se soportan principalmente en sustratos cerámicos planares –por ejemplo, en discos de alúmina– debido a su alta estabilidad térmica, química y mecánica, así como a su fácil elaboración en los laboratorios. Sin embargo, los soportes planos no son escalables para aplicaciones prácticas de separación debido a su baja densidad de

empaques, generalmente $30 - 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (es decir, sólo $\sim 5 - 20 \text{ m}^2$ de área de membrana por módulo) (Sun et al., 2018; X. Zhang et al., 2013).

Para las aplicaciones prácticas de estas membranas, es de importancia crítica poder empaquetar las membranas ZIF en módulos con grandes relaciones de área superficial contra volumen. Los soportes escalables investigados hasta ahora incluyen tubos cerámicos y fibras huecas cerámicas y poliméricas (Sun et al., 2018).

Los tubos cerámicos son soportes prácticos y prometedores para las membranas de ZIF-8 y sus aplicaciones en la separación de gases a gran escala, porque no sólo son química y térmicamente estables sino también, mecánicamente robustos; al tiempo que ofrecen una densidad de empaque significativamente mejorada en comparación con los soportes planos –es decir, áreas de permeación mucho más altas por módulo– (Sun et al., 2018). Sin embargo, varios grupos han intentado preparar membranas de MOF tubulares, pero su reproducibilidad y escalabilidad siguen siendo un desafío difícil debido a la baja afinidad de los MOF hacia las superficies altamente curvas de los sustratos tubulares (Kong, Du, Chen, & Chen, 2017).

JUSTIFICACIÓN

La separación de mezclas gaseosas es uno de los procesos más importantes en la industria petroquímica. Varias corrientes de esta industria contienen olefinas y otros hidrocarburos saturados que se originan típicamente de unidades de craqueo de vapor (producción de etileno), de unidades de craqueo catalítico (producción de gasolina), o de la deshidrogenación de parafinas. A través de los años, se han utilizado diferentes procesos para la separación de estas mezclas, como la destilación a baja temperatura, la destilación extractiva, la adsorción y absorción física o química. En la actualidad, estas separaciones se llevan a cabo por destilación criogénica, exigiendo un alto consumo energético, debido a las temperaturas criogénicas requeridas para el proceso y la baja volatilidad relativa de los componentes. Estas columnas de destilación suelen tener hasta 300 pies de altura, 200 platos y relaciones de reflujo superiores a 10. Este gran gasto de capital y costos energéticos, ha creado incentivos para la investigación exhaustiva en esta área de separaciones; y la separación de estas mezclas basada en membranas, se ha considerado como una alternativa atractiva.

La eficiencia de los procesos de separación por membranas está directamente ligada a las propiedades del material, y dadas las limitaciones de los materiales actuales, son requeridos nuevos y novedosos materiales adsorbentes con propiedades adaptadas a estas necesidades. Una nueva clase de materiales microporosos que representan una gran oportunidad de mejora para una amplia gama de estos procesos de separación, son las Redes Metal-Orgánicas (MOFs) (Luebbbers et al., 2010).

Hoy en día, las tecnologías de membranas son cada vez más utilizadas para la separación de mezclas de gran diversidad en la industria química, y pueden competir exitosamente con el esquema tradicional (Takht Ravanchi et al., 2009):

La separación de gases basada en la tecnología de membranas es potencialmente ahorradora de energía, ya que el proceso de separación tiene lugar sin un cambio de fase. Así mismo, resulta de mayor conveniencia, ya que este método requiere el uso de materiales no dañinos para el medio ambiente.

La recuperación de componentes menores pero de alto valor comercial, puede hacerse sin costos energéticos adicionales sustanciales.

En comparación con las técnicas convencionales, las membranas pueden ofrecer la opción de un proceso simple, fácil de operar y de bajo mantenimiento.

El desarrollo de nuevos materiales, tales como las Redes Metal-Orgánicas, amplía el uso de la tecnología de membranas en nuevos campos de aplicación.

El proceso se lleva a cabo generalmente en condiciones atmosféricas, que además de ser energéticamente eficientes, pueden ser importantes para aplicaciones sensibles encontradas en la industria petroquímica, farmacéutica y alimentaria.

Los módulos de separación se pueden añadir y optimizar en el diseño de proceso para lograr la separación deseada.

Estos sistemas tienen un bajo costo de capital, un tamaño compacto y un bajo consumo de energía, lo que reduce los costos de producción.

El proceso es continuo y las membranas no requieren regeneración, a diferencia de los procesos de adsorción o absorción, que requieren una etapa de regeneración que conduce al uso de dos lechos sólidos o una unidad de regeneración de disolventes.

Los procesos con tecnología de membranas son de fácil escalamiento industrial.

OBJETIVOS

Objetivo General.

Diseñar una torre de separación de gases basada en un sistema de membranas tubulares de redes metal-orgánicas (MOFs) soportadas en α -alúmina, que sea capaz de separar mezclas gaseosas comunes en la industria química.

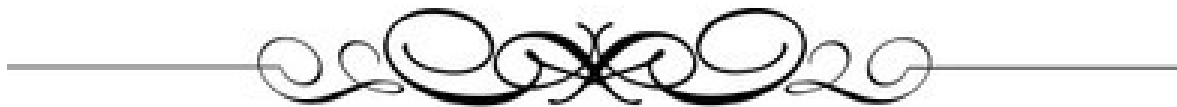
Objetivos Específicos.

- a. Sintetizar membranas de ZIF-8 tubulares y de disco, libres de defectos y perfectamente integradas.
- b. Caracterizar las membranas mediante Difracción de Rayos-X (XRD) y Microscopia de Barrido Electrónico (SEM).
- c. Evaluar la permeancia de las membranas de ZIF-8 en disco, haciendo pasar cada uno de los gases a través de éstas en el equipo de permeación.
- d. Determinar la selectividad de las membranas de ZIF-8.
- e. Seleccionar las membranas de ZIF-8 que presenten la mejor permeancia y selectividad para el proceso de separación.
- f. Determinar el área de permeación total requerida para la separación de algunas mezclas gaseosas propuestas.
- g. Proponer las dimensiones de la torre de separación, a partir de los cálculos de diseño.

HIPÓTESIS

El diseño de una columna de separación por tecnología de membranas tubulares de ZIF-8 soportadas en $\alpha - Al_2O_3$ a flujo cruzado, permitirá permear mezclas binarias gaseosas comunes de la industria química por diferencia de diámetros moleculares.

CAPÍTULO SEGUNDO: METODOLOGÍA



CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.

2.1. Acondicionamiento del soporte de α -alúmina.

Para la preparación del soporte se utilizó α -alúmina hidratada, a la cual se le aplicó una presión de aproximadamente de $40\text{-}50 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ con la ayuda de una prensa hidráulica Astro TS22, formando así comprimidos tubulares de 7.5 y 15 mm de diámetro interno y externo, respectivamente; con una altura de 15 a 20 mm.

De la misma manera, se formaron comprimidos de α -alúmina hidratada en forma de discos de 20 mm de diámetro aplicando una presión de aproximadamente $350 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ en la prensa hidráulica. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico en una mufla a 800°C durante 24 h, incrementando la temperatura gradualmente hasta alcanzar 1100°C dejándose por un periodo de tiempo de 2 h. Finalmente el soporte se dejó enfriar dentro de la mufla.



Figura 2.1. Molde de acero inoxidable para soportes tubulares.



Figura 2.2. Soporte tubular de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ previo al tratamiento térmico.



Figura 2.3. Soportes en disco de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ al finalizar el tratamiento térmico.



Figura 2.4. Vaso de precipitados con soportes tubulares de $\alpha - Al_2O_3$ listos para el crecimiento de cristales.

2.2 Síntesis de Membranas de ZIF-8.

Se llevó a cabo la síntesis de membranas de ZIF-8 posterior a la modificación de la superficie del soporte de α -alúmina. Para esta síntesis se hizo uso del método solvotérmico (McCarthy et al., 2010).

2.2.1. Modificación de la superficie del soporte α -alúmina.

La solución del ligando orgánico se realizó disolviendo 1.086 g de 2-metilimidazol en 15 mL de metanol, con agitación constante durante un periodo de tiempo de 20 min, manteniendo el sistema a temperatura ambiente. El soporte de α -alúmina fue pulido y secado en una estufa de convección a 200°C por 2 h. Posteriormente, la solución del ligando fue goteada, entre 0.5 y 1.0 mL, sobre la superficie caliente del soporte y se mantuvo así en la estufa por 20 min a 200°C, siendo así eliminado el solvente utilizado (Metanol). Pasado ese tiempo, el soporte fue sacado de la estufa y llevado a un baño ultrasónico durante 30 s, colocándolo nuevamente en la estufa. (Este proceso se realizó aproximadamente 6 veces hasta que la superficie del soporte presentó un color café oscuro).

2.2.2. Crecimiento de la Membrana ZIF-8 sobre el Soporte Modificado.

Se comenzó disolviendo 0.30 g de formiato de sodio $NaCOOH$ y 0.40 g de 2-metilimidazol en un vaso de precipitados con 20 mL de CH_3OH . Por otro lado se disolvieron 0.35 g de Cloruro de Zinc, $ZnCl_2$, en 20 mL del mismo disolvente con agitación constante durante un periodo de 20 min cada uno, manteniendo ambos sistemas a temperatura ambiente.

Posteriormente, el soporte con la superficie previamente modificada, se ingresó a una autoclave de 45 mL con la solución precursora preparada, a una temperatura de $120^{\circ}C$ durante 4 h. Finalmente, el soporte se dejó enfriar gradualmente dentro de la autoclave. Se sacó, se lavó con metanol y se dejó secar a temperatura ambiente.



Figura 2.5. Soporte tubular de $\alpha - Al_2O_3$ pulido.



Figura 2.6. Autoclave.

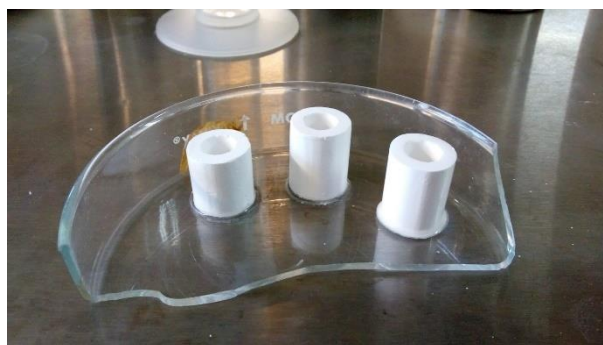


Figura 2.7. Soportes tubulares durante la modificación de su superficie.



Figura 2.8. Soportes tubulares antes (izq.) y después (der.) de la modificación de su superficie.

2.3. Caracterización.

Inicialmente, se llevó a cabo la apreciación de los cristales, observando las membranas sintetizadas con un microscopio óptico marca Leica® modelo DM500 con una cámara digital como módulo integrado modelo ICC50E –mostrado en la Figura 2.9–.



Figura 2.9. Microscopio óptico marca Leica® con cámara de 2 MP y transmisión de imagen a PC.

Posteriormente, el análisis de la fase y la determinación de la estructura molecular de los cristales presentes en la membrana se realizaron mediante Difracción de Rayos-X (XRD), mediante un difractómetro de rayos X de polvos de marca Rigaku®, modelo Ultima IV –Figura 2.10–. El equipo fue configurado con un tamaño de paso de 0.02° , un parámetro 2θ desde 5° hasta 30° y slit de 10 mm.



Figura 2.10. Equipo de PXRD marca Rigaku® (izq) y la cámara interior del difractómetro (der).



Figura 2.11. Soporte tubular sobre Holder para XRD.

Finalmente, el análisis de la morfología y la composición superficial de las membranas de ZIF-8 obtenidas, se realizó mediante un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), el cual se muestra en la Figura 2.12. Este equipo es un equipo SEM de mesa con cámara de bajo y alto vacío con voltaje variable (5, 10 y 15 kV) marca JEOL modelo JCM 6000.



Figura 2.12. Microscopio electrónico de barrido de sobremesa marca JEOL.

2.4. Pruebas de Permeación.

Posteriormente, se llevaron a cabo las pruebas de permeación, –en un equipo de permeación de gases mostrado en la Figura 2.13–, haciendo pasar los gases de prueba: H_2 , N_2 y CO_2 , a través de las membranas previamente sintetizadas y caracterizadas, con el objetivo de determinar la permeancia de la membrana por el Método de Time Lag. A continuación se evaluó la selectividad de las membranas obtenidas y se seleccionaron las membranas tubulares y de disco que presentaron las selectividades más altas para con ellas llevar a cabo los cálculos de diseño de la torre de separación de gases.



Figura 2.13. Equipo de permeación de gases.

2.5. Determinación del Área Requerida de Permeación.

Para determinar el área de permeación requerida para la separación, fue necesario el llevar a cabo los cálculos de diseño mediante un programa de MATLAB, basados en el algoritmo mostrado en la Figura 2.14. Este algoritmo representa el modelo de mezcla perfecta determinado por las ecuaciones (33) a (38). Finalmente se utilizó el programa AutoCAD para realizar el diagrama de la torre de separación propuesta.

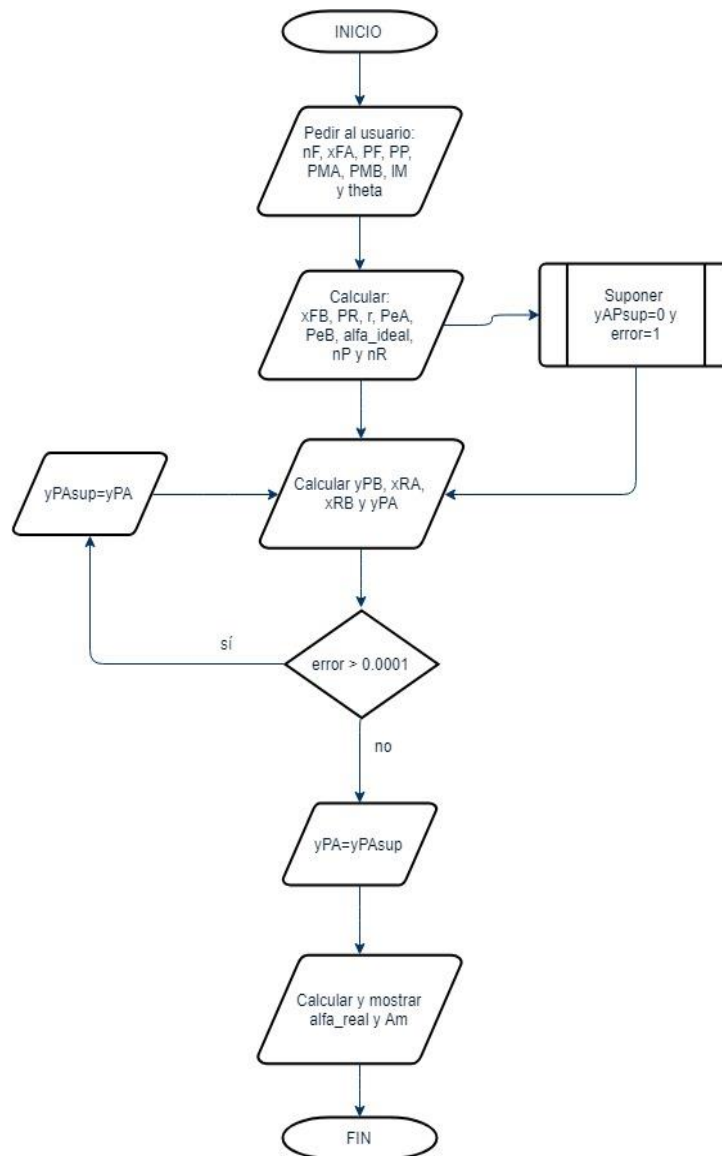
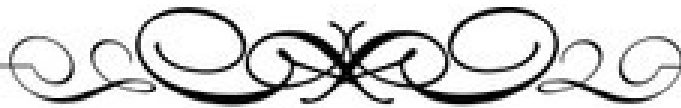


Figura 2.14. Algoritmo para realizar el programa en MATLAB.

CAPÍTULO TERCERO: RESULTADOS Y DISCUSIONES



CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las membranas de ZIF-8 fueron sintetizadas mediante dos métodos de síntesis. En primera instancia, se llevó a cabo la síntesis de ZIF-8 en soportes de $\alpha - Al_2O_3$ tubulares mediante el método de crecimiento directo sobre soportes no modificados bajo las condiciones de temperatura y concentración que se encuentran reportadas en la literatura para soportes de tipo disco (McCarthy et al., 2010). Para corroborar la existencia de ZIF-8 en la fase correcta, se realizó la caracterización de la membrana por Difracción de Rayos X, obteniendo el siguiente difractograma.

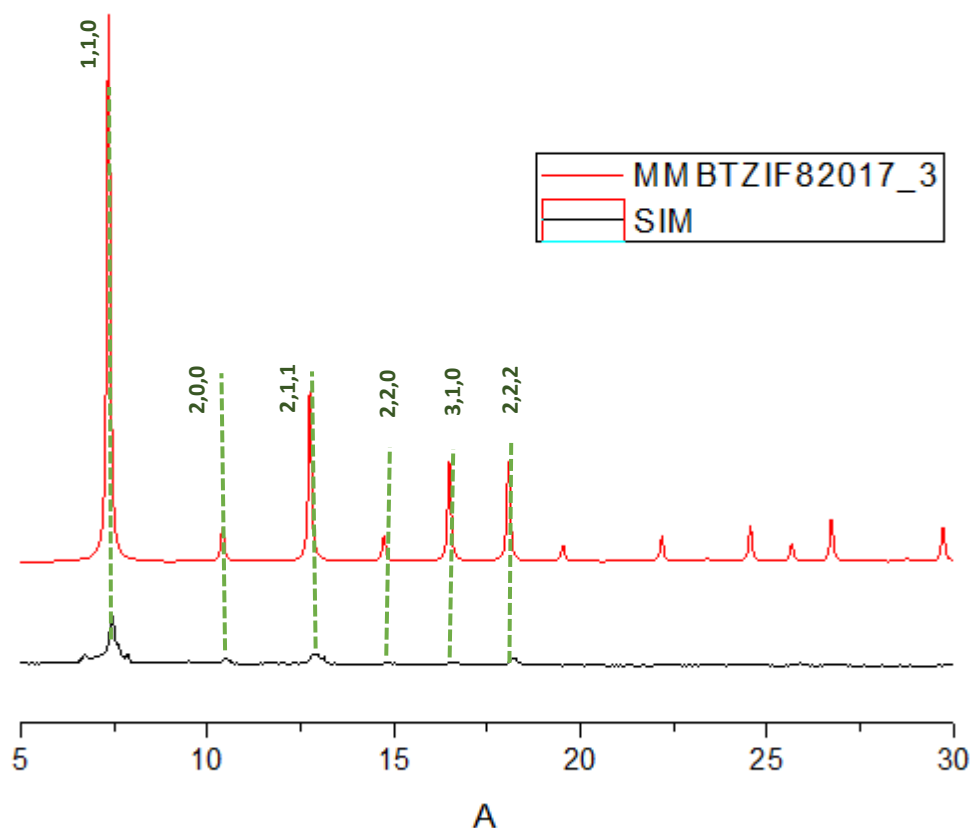


Figura 3.1. Difractograma obtenido para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento directo.

Como se puede observar, se presentan de manera tenue algunos de los picos representativos de ZIF-8, aunque no con la misma intensidad que el monocristal simulado por Park et al. (2006).

Posteriormente, se llevó a cabo el análisis de micrografías para observar la superficie de la membrana, y precisar si esta presenta huecos o tiene una superficie uniforme, perfectamente integrada –Figura 3.2–.

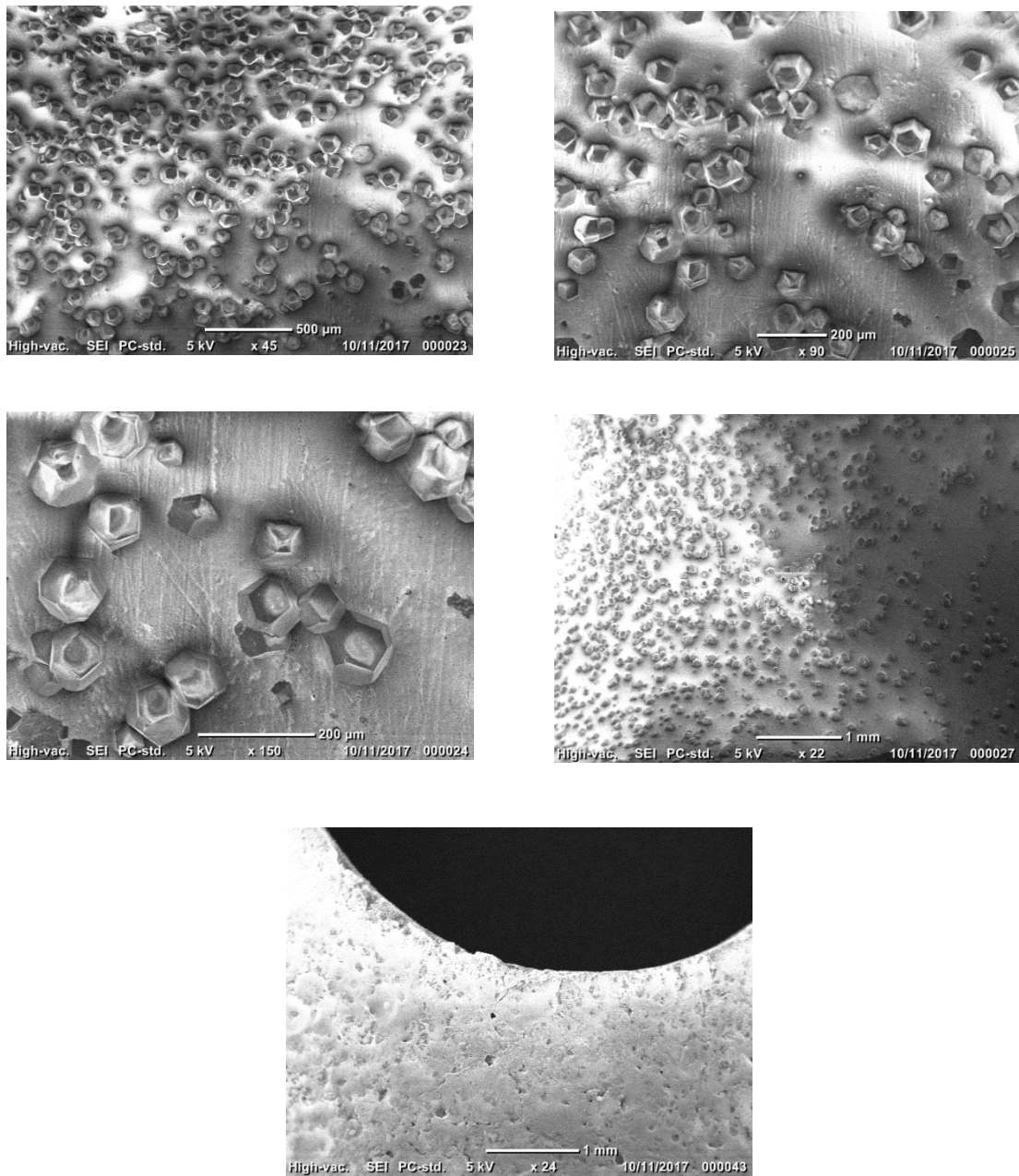


Figura 3.2. Micrografías obtenidos para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento directo.

Como se puede observar, no se cuenta con una membrana uniforme, ya que hay presencia de huecos, por lo que este método de síntesis no nos fue de utilidad, ya que las membranas requieren estar perfectamente cubiertas para llevar a cabo la separación de gases. Por consiguiente, se optó por sintetizar la membrana de ZIF-8 mediante el método de crecimiento secundario, haciendo una previa modificación al soporte con 2-metilimidazol bajo las condiciones de concentración y temperatura reportadas por McCarthy et al. (2010). El difractograma obtenido a partir de dicha síntesis, se muestra a continuación:

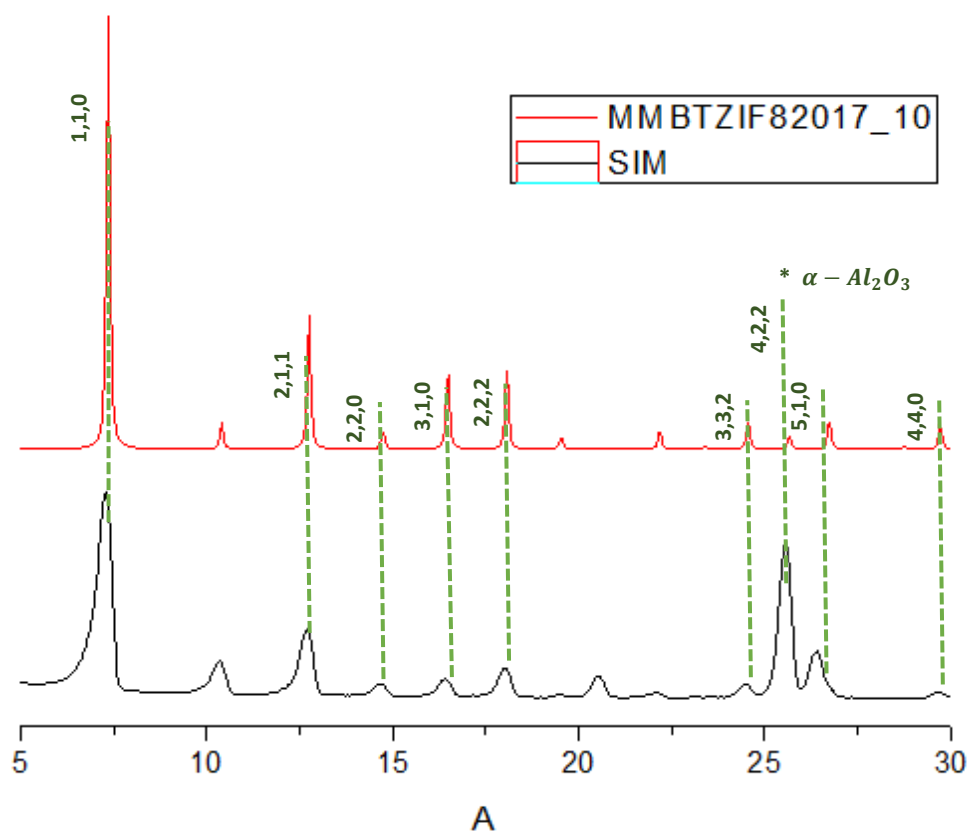


Figura 3.3. Difractograma obtenido para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - Al_2O_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento secundario.

Como se puede observar, los picos representativos de ZIF-8 se logran apreciar con mayor claridad en el difractograma obtenido con este método de síntesis. Del mismo modo, es fácil identificar el pico del $\alpha - Al_2O_3$ presente a 2θ igual a 25.

Analizando las micrográficas de esta membrana se puede observar que la membrana cuenta con una capa uniforme de cristales crecidos sobre la superficie del soporte. Por lo cual, se realizó una medición promedio del espesor de la membrana obteniendo dimensiones desde 8.03 hasta 12.7 μm .

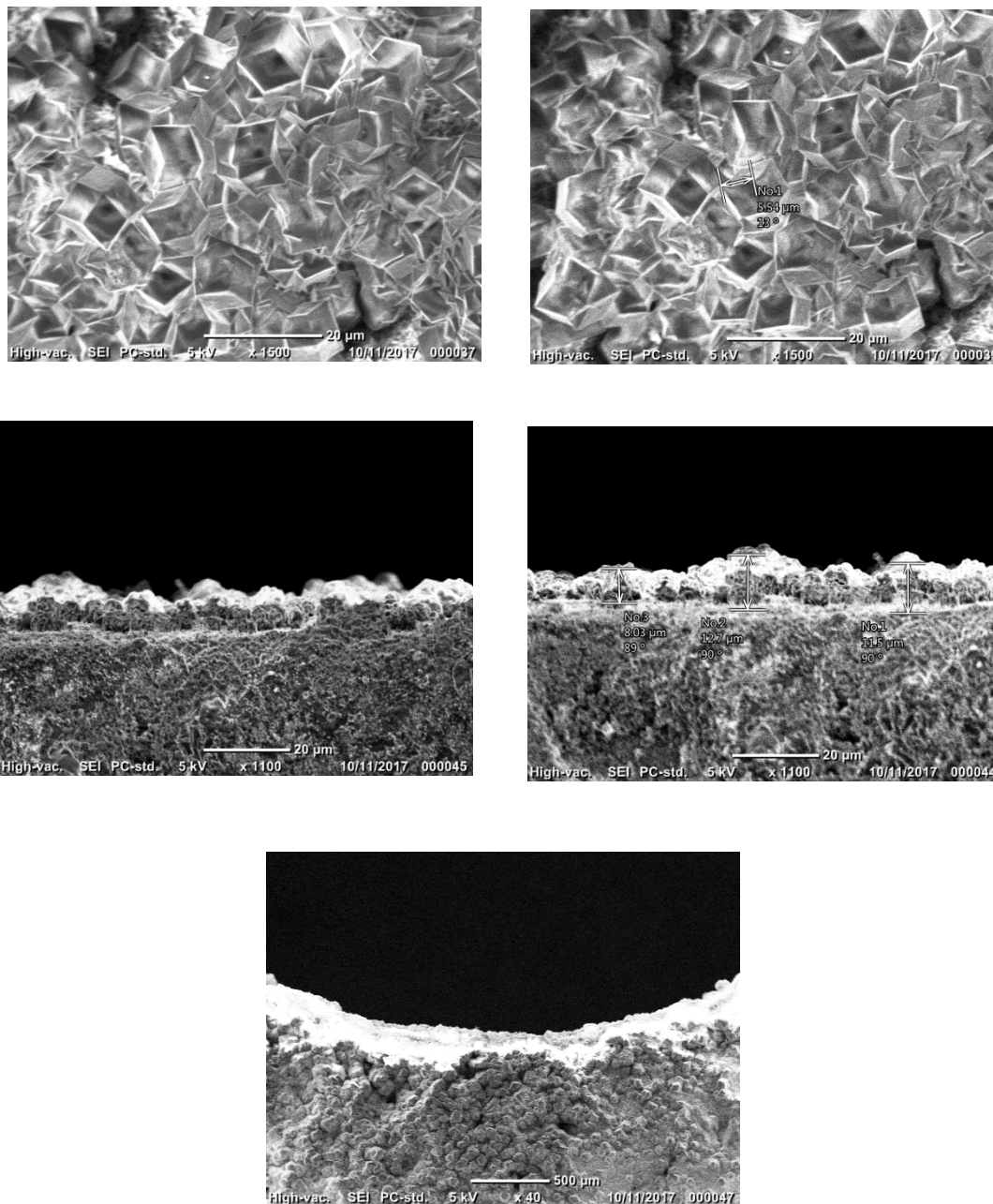


Figura 3.4. Micrográficas obtenidas para una membrana tubular de ZIF-8 soportada en $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizada mediante el método de crecimiento secundario.

En seguida, se realizaron las pruebas de permeación correspondientes con los gases de prueba propuestos, es decir, (1) Nitrógeno, (2) Dióxido de Carbono e (3) Hidrógeno, para realizar el cálculo de la permeancia mediante el Método de Time-Lag. Los gráficos de permeación se hicieron por triplicado para asegurar la repetitividad del experimento, y algunos de ellos se muestran en las Figuras 3.5 a 3.7.

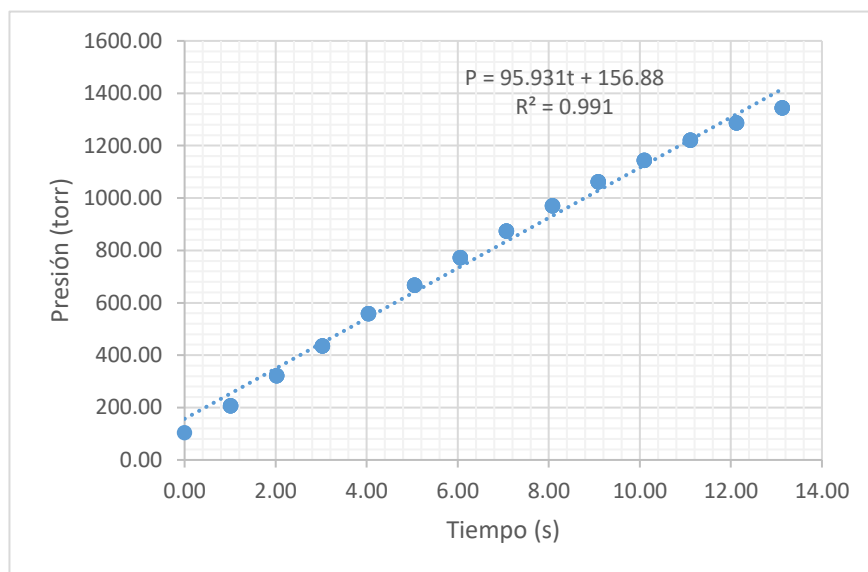


Figura 3.5. Gráfico de permeación de N_2 a través de una membrana de ZIF-8.

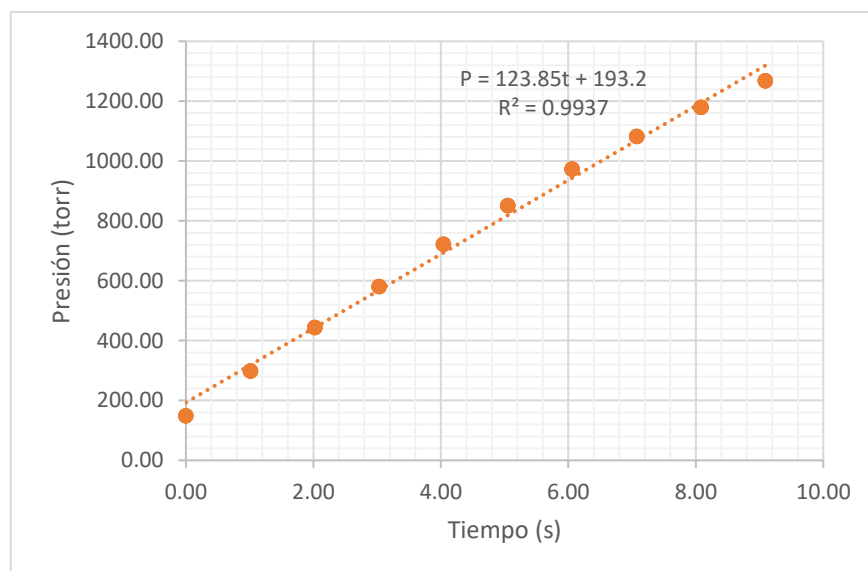


Figura 3.6. Gráfico de permeación de CO_2 a través de una membrana de ZIF-8.

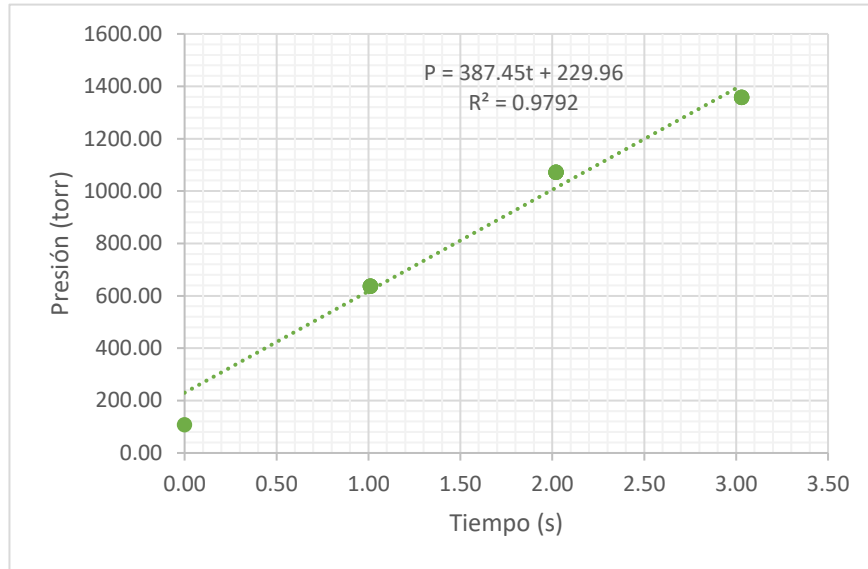


Figura 3.7. Gráfico de permeación de H_2 a través de una membrana de ZIF-8.

Como se observa en los gráficos anteriores, el aumento en la pendiente dP/dt resulta notable en función de la disminución del diámetro cinético de los gases de prueba. El método de Time Lag para el cálculo de la permeancia –Figura 3.8–, derivado de la segunda Ley de Fick, mostrada en (45), establece que la difusión puede ser determinada en función de la pendiente dentro de la región de estado estacionario obtenida durante un experimento de permeación (Rutherford & Do, 1997; Varela-Guerrero, 2011)

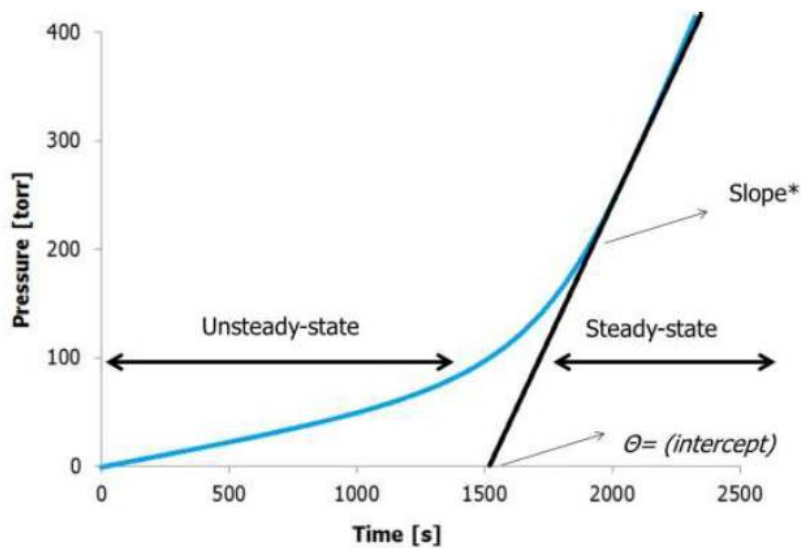


Figura 3.8. Diagrama del método de Time-Lag.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (45)$$

A partir de las ecuaciones (15) y (16), del gráfico experimental y considerando que la presión del lado de permeado es mucho más pequeña que la del lado de la alimentación, es decir, $p_p \ll p_F$, –dado a que el lado de permeado se evacúa al vacío–, entonces la permeancia de las moléculas gaseosas P_M/l_M , y la difusividad D , pueden obtenerse mediante las ecuaciones (46) a (51):

A partir de la Ley de Gases ideales:

$$PV = nRT \quad (46)$$

derivando

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{PV}{RT} = n \right] \quad (477)$$

despejando

$$\frac{V}{RT} \cdot \frac{dP}{dt} = \frac{dn}{dt} = N_A [=] \frac{\text{mol}}{s} \quad (488)$$

Sabiendo que,

$$J_A = \frac{N_A}{A_m} [=] \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad (499)$$

Entonces a partir de la ecuación (47) y el balance de materia realizado,

$$J = \frac{P_M}{l_M} (p_F - p_p) = P_M \frac{p_F}{l_M} = \frac{V}{RTA_M} \frac{dP}{dt} \quad (50)$$

Por lo que la permeancia P_{MA}/l_M , viene dada por

$$\frac{P_{MA}}{l_M} = \frac{V}{p_F RTA_m} \cdot \frac{dP}{dt} [=] \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s Pa}} \quad (51)$$

Los datos obtenidos mediante el método de Time Lag, se muestran en la Figura 3.9.

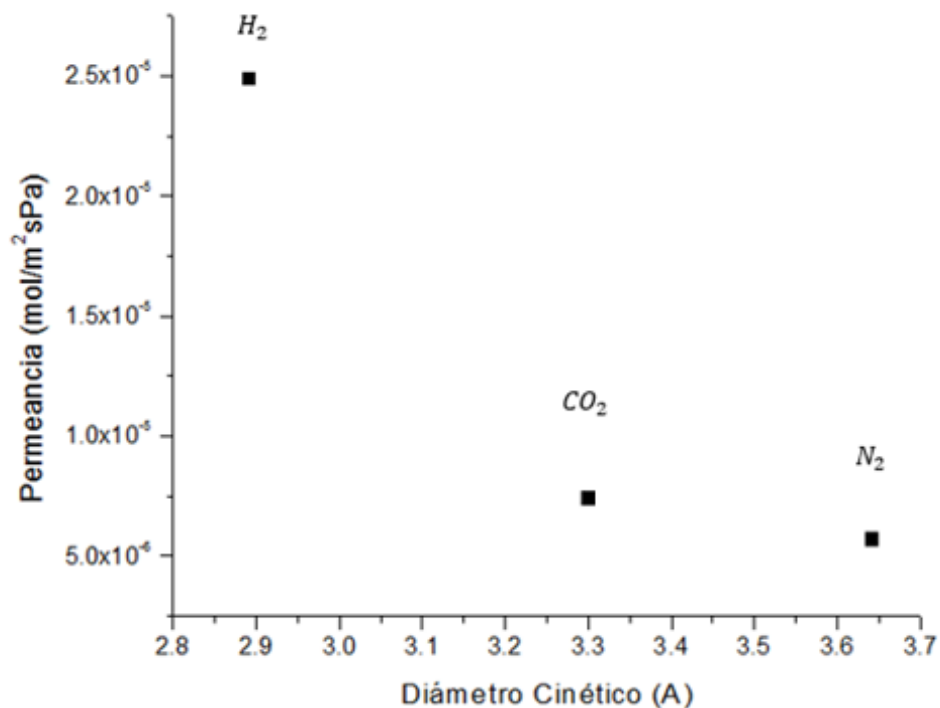


Figura 3.9. Gráfico de permeancia contra diámetro cinético de los gases de prueba.

Con estos datos de permeancia, fue posible hacer el cálculo de la selectividad de las membranas de ZIF-8, resultados que se muestran en la Figura 3.10.

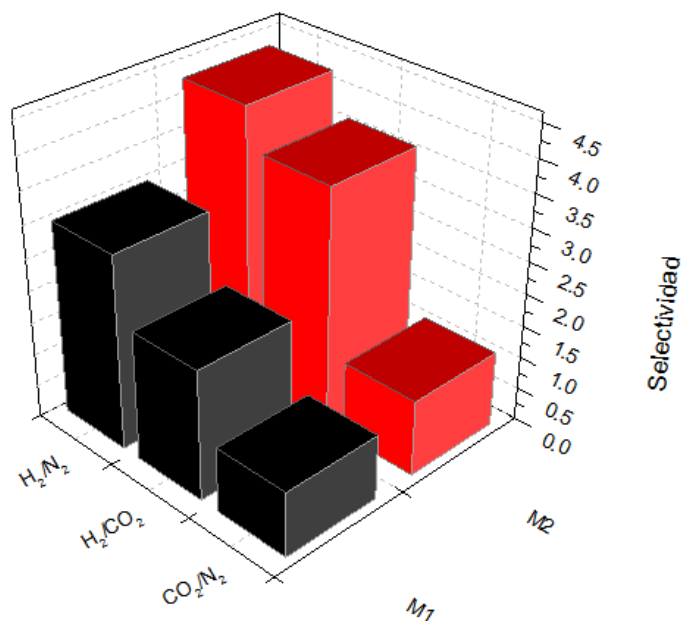


Figura 3.10. Gráfico de selectividades obtenido para las mezclas propuestas.

A continuación, se realizó un programa en MATLAB para ser capaces de obtener el área de permeación total requerida para la separación de las mezclas binarias gaseosas propuestas $-H_2 - CO_2$, $H_2 - N_2$ y $N_2 - CO_2$, así como para obtener las composiciones del flujo permeado, mediante las ecuaciones (33) a (44) obtenidas a partir de los balances globales y parciales para un proceso de separación por membranas para mezcla perfecta y flujo cruzado.

```

%UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
%FACULTAD DE QUÍMICA
%MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
%Programa para determinar el área de permeación y
%las composiciones del flujo de permeado y retención
%Elaborado por: IQ. Núñez Carapia Jorge
%Fecha: 15/03/2018
%Metodología obtenida de Geankoplis, 2003 y Seader, 2011.

%Datos
nF=input('Escriba el valor del flujo de alimentación (mol/s):');
xFA=input('Escriba la fracción mol de A en la alimentación:');
xFB=1-xFA;
PF=input('Escriba la presión de alimentación (Pa):');
PR=PF;
PP=input('Escriba la presión del flujo permeado (Pa):');
r=PP/PR; %Relación de Presiones
PMA=input('Escriba el valor de la permeabilidad para el compuesto A
(mol.m/m2sPa):');
PMB=input('Escriba el valor de la permeabilidad para el compuesto B
(mol.m/m2sPa):');
lm=input('Escriba el grosor de la membrana (m):');
PeA=PMA/lm; %Permeancia de A
PeB=PMB/lm; %Permeancia de B
alfa_ideal=PeA/PeB; %Selectividad o Factor de Separación Ideal
theta=input('Determine la fracción de alimentación permeada:');
nP=theta*nF;
nR=nF-nP;

%Suposición inicial de yPA
yPAsup=0;
error=1; %Valor de error para comenzar ciclo

while error>0.0001
    yPB=1-yPAsup;

    xRA=(xFA-(yPAsup*theta))/(1-theta);
    xRB=1-xRA;

%Solución de la Ecuación Cuadrática para ypA
a=1-alfa_ideal;
b=-1+alfa_ideal+(1/r)+((xRA/r)*(alfa_ideal-1));
c=(-alfa_ideal*xRA)/r;

```

```

yPA=(-b+sqrt((b^2)-(4*a*c)))/(2*a);
error=abs(yPA-yPAsup);
yPAsup=yPA;
end

alfa_real=(yPAsup/xRA)/(yPB/xRB);
Am=(yPAsup*theta*nF)/(PeA*((xRA*PF)-(yPAsup*PP)));

fprintf('La fracción molar de "A" en el flujo permeado es:')
disp(yPAsup)
fprintf('La fracción molar de "A" en el flujo de retención es:')
disp(xRA)
fprintf('La factor de separación real es:')
disp(alfa_real)
fprintf('El Área de permeación total requerida es (m2):')
disp(Am)

```

Con este programa fue posible determinar el área de permeación total requerida a partir de los parámetros de presión, permeabilidad y flujos de los sistemas de separación de gases propuestos. La Figura 3.11 muestra la corrida para la mezcla $H_2 - CO_2$.

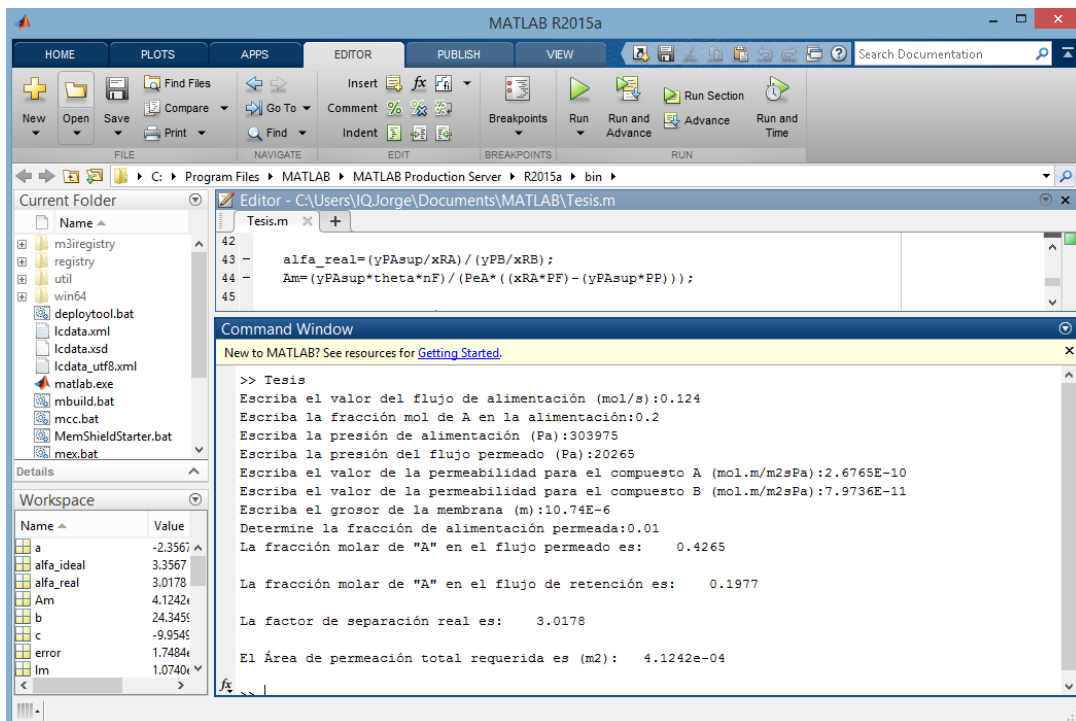


Figura 3.11. Corrida del programa realizado en MATLAB para la mezcla $H_2 - CO_2$.

Finalmente, con base en los cálculos anteriores se llevó a cabo el diagrama propuesto para la torre de separación de gases en AutoCAD. El diseño final se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13.

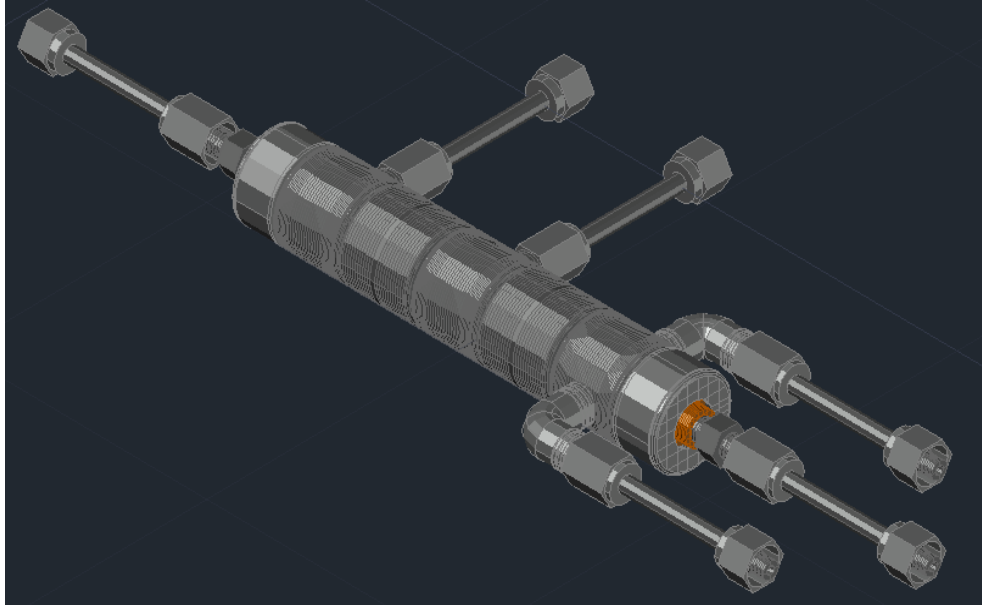


Figura 3.12. Diagrama en 3D de la torre de separación propuesta para la separación de gases.

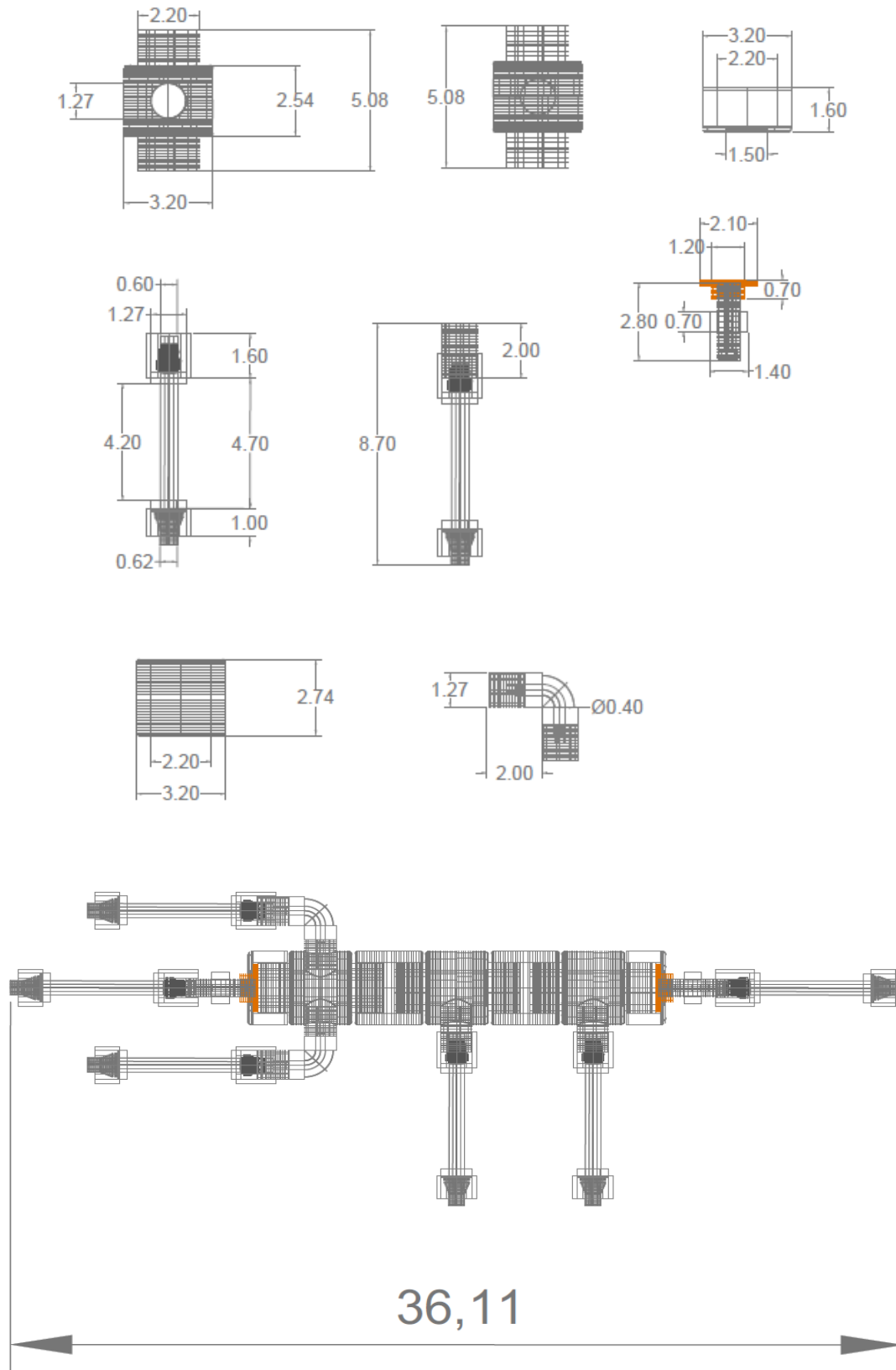


Figura 3.13. Diagrama de la torre de separación propuesta para la separación de mezclas binarias gaseosas en 2D con cotas (cantidades en cm).

Este equipo cuenta con tres módulos de separación por membranas en serie, tres líneas para el flujo permeado (laterales), una línea para el flujo de retención (axial) y una línea para el registro de presión a la salida del tercer módulo (lateral). El primer módulo, se mandó fabricar con un tornero en acero inoxidable, para su posterior instalación en el equipo de permeación, como se muestra en las Figuras 3.14 a 3.18.

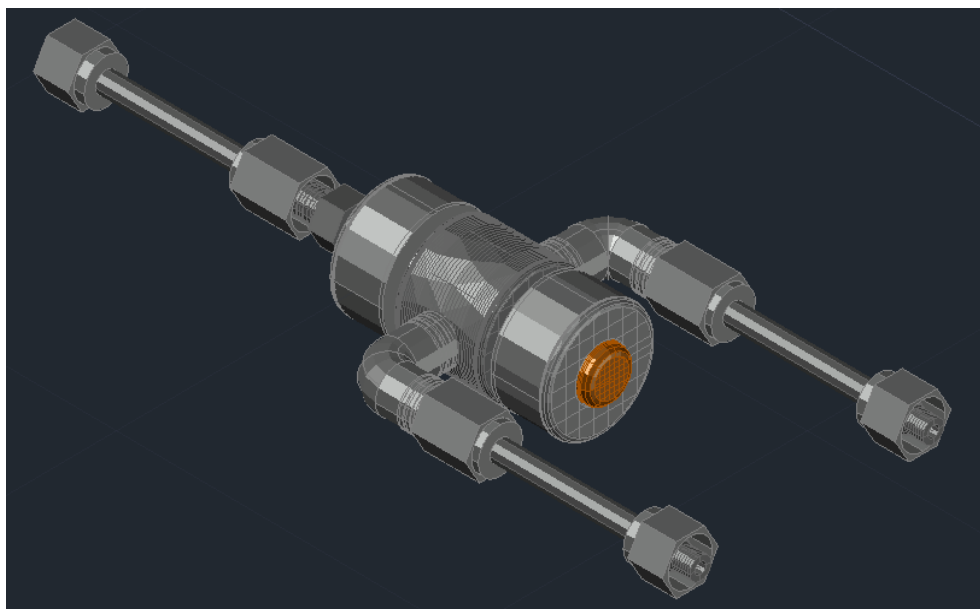


Figura 3.14. Diagrama en 3D de un módulo de separación de la torre propuesta para la separación de gases.



Figura 3.15. Piezas del módulo de separación en acero inoxidable.



Figura 3.16. Vista interior del módulo de separación de gases.



Figura 3.17. Módulo de separación de gases en el equipo de permeación.

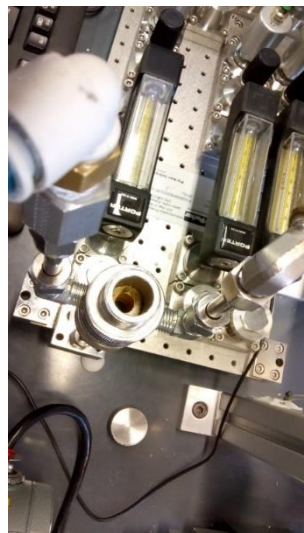
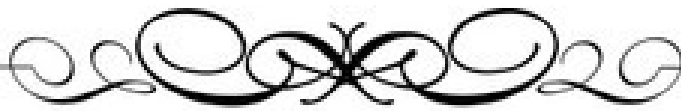


Figura 3.18. Vista superior del módulo de separación instalado en el equipo de permeación.

CAPÍTULO CUARTO: CONCLUSIONES



CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis de membranas tubulares de ZIF-8 soportadas en $\alpha - Al_2O_3$ por el método solvotérmico de crecimiento directo y crecimiento secundario, bajo las condiciones de concentración y temperatura reportadas en la literatura para soportes de disco; con el objeto de diseñar una torre de separación de gases basada en estas membranas, resultando ésta una buena alternativa para la separación de mezclas gaseosas en flujo cruzado.

Las membranas sintetizadas por el método de crecimiento secundario, presentaron un mejor crecimiento de los cristales, debido a la previa modificación del soporte. Estas membranas no presentaron huecos sobre la superficie del soporte –a diferencia de aquellas que fueron sintetizadas por el método de crecimiento directo– y presentaron un grosor de aproximadamente $10.74 \mu m$. Las membranas de ZIF-8 mostraron una permeancia para el hidrógeno, dióxido de carbono y nitrógeno, de 2.49×10^{-5} , 7.24×10^{-6} y 5.72×10^{-6} mol.m/m².sPa, respectivamente con una selectividad de ~ 4.3 para las mezclas H_2/N_2 a temperatura ambiente y una presión de alimentación de 303.9 kPa.

Actualmente se siguen explorando diversos métodos de síntesis de membranas tubulares selectivas para la separación de gases, y se espera que las membranas ZIF tubulares sean un paso importante hacia su aplicación práctica, debido a la alta densidad de empaque con la que cuentan, así como las altas estabilidades químicas y mecánicas que proporcionan los soportes cerámicos.

REFERENCIAS.

- Alshehri, A., Khalilpour, R., Abbas, A., & Lai, Z. (2013). Membrane systems engineering for post-combustion carbon capture. *Energy Procedia*, 37, 976–985. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.193>
- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology an Applications* (2nd ed.). USA: John Wiley and Sons Inc.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*, 319(5865), 939–943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2002). *Transport Phenomena* (2nd Editio). USA: John Wiley and Sons Inc.
- Deria, P., Mondloch, J. E., Karagiari, O., Bury, W., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2014). Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5896–5912. <https://doi.org/10.1039/C4CS00067F>
- Doran, P. M. (2013a). *Bioprocess Engineering Principles*. *Bioprocess Engineering Principles*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00014-9>
- Doran, P. M. (2013b). Chapter 11 - Unit Operations. In *Bioprocess Engineering Principles* (pp. 445–595). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00011-3>
- Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P., & van Sint Annaland, M. (2013). Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.008>
- Geankoplis, C. J. (2003). Transport Processes and Unit Operations. *Prentice-Hall International*.
- Gilron, J., & Soffer, A. (2002). Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character. *Journal of Membrane Science*, 209, 339–352. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00074-1](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00074-1)
- Giovanna, M., Golemme, G., & Perrott, E. (2012). Membrane Operations for

- Industrial Applications. *Advances in Chemical Engineering*.
<https://doi.org/10.5772/33724>
- James, J. B., & Lin, Y. S. (2017). Thermal stability of ZIF-8 membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 532(January), 9–19.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.017>
- Kong, C., Du, H., Chen, L., & Chen, B. (2017). Nanoscale MOF/Organosilica Membrane on Tubular Ceramic Substrate for Highly Selective Gas Separation. *Energy & Environmental Science*, 0–8. <https://doi.org/10.1039/C7EE00830A>
- Kwon, H. T., & Jeong, H.-K. (2013). *In Situ* Synthesis of Thin Zeolitic–Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(29), 10763–10768.
<https://doi.org/10.1021/ja403849c>
- Li, K., Olson, D. H., Seidel, J., Emge, T. J., Gong, H., Zeng, H., & Li, J. (2009). Zeolitic imidazolate frameworks for kinetic separation of propane and propene. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30), 10368–10369.
<https://doi.org/10.1021/ja9039983>
- Li, Y., Wee, L. H., Volodin, A., Martens, J. A., & Vankelecom, I. F. J. (2015). Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method. *Chem. Commun.*, 51(5), 918–920. <https://doi.org/10.1039/C4CC06699E>
- Lin, X., Champness, N. R., & Schröder, M. (2010). Hydrogen, methane and carbon dioxide adsorption in metal-organic framework materials. *Topics in Current Chemistry*, 293, 35–76. https://doi.org/10.1007/128_2009_21
- Liu, Y., Hu, E., Khan, E. A., & Lai, Z. (2010). Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture. *Journal of Membrane Science*, 353(1–2), 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.023>
- Luebbers, M. T., Wu, T., Shen, L., & Masel, R. I. (2010). Effects of Molecular Sieving and Electrostatic Enhancement in the Adsorption of Organic Compounds on the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *Langmuir*, 26(19), 15625–15633.
<https://doi.org/10.1021/la102582g>
- McCarthy, M. C., Varela-Guerrero, V., Barnett, G. V., & Jeong, H. K. (2010). Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with

- controlled microstructures. *Langmuir*, 26(18), 14636–14641. <https://doi.org/10.1021/la102409e>
- Mulder, M. (1998). *Basic Principles of Membrane Technology*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (Vol. 72). <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>
- Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., & Sastre, A. M. (2009). *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications* (1st Editio). USA: Taylor and Francis Group.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., ... Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27), 10186–91. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- Qiu, S., Xue, M., & Zhu, G. (2014). Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 6116–6140. <https://doi.org/10.1039/C4CS00159A>
- Qiu, S., & Zhu, G. (2009). Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23–24), 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>
- Ranjan, R., & Tsapatsis, M. (2009). Microporous metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method. *Chemistry of Materials*, 21(20), 4920–4924. <https://doi.org/10.1021/cm902032y>
- Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
- Rutherford, S. W., & Do, D. D. (1997). Review of Time Lag Permeation Technique as a Method for Characterisation of Porous Media and Membranes. *Adsorption*, 312(3), 283–312.
- Ryzhard Pohorecki, John Bridgwater, M. Molzahn, Rafiqul Gani, C. G. (2010). *Chemical Engineering and Chemical Process Technology. Unit Operations - Fluids and Solids (Volume II)* (Volume II). United Kingdom: Eolss Publishers Co.

Ltd.

- Seader, J. D., Ernest, J. H., & Roper, D. K. (2011). *Separation Process Principles-Chemical and Biochemical Operations*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Shah, M., McCarthy, M. C., Sachdeva, S., Lee, A. K., & Jeong, H. K. (2012). Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: Promises and challenges. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie202038m>
- Smith, R. (2005). *Chemical Process Design and Integration*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.124164>
- Sun, J., Yu, C., & Jeong, H.-K. (2018). Propylene-Selective Thin Zeolitic Imidazolate Framework Membranes on Ceramic Tubes by Microwave Seeding and Solvothermal Secondary Growth. *Crystals*, 8. <https://doi.org/10.3390/cryst8100373>
- Takht Ravanchi, M., Kaghazchi, T., & Kargari, A. (2009). Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, 235(1–3), 199–244. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042>
- Tian, F., Cerro, A. M., Mosier, A. M., Wayment-Steele, H. K., Shine, R. S., Park, A., ... Benz, L. (2014). Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(26), 14449–14456. <https://doi.org/10.1021/jp5041053>
- Varela-Guerrero, Victor, Yeonshick Yoo, Michael C. McCarthy, H.-K. J. (2010). HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth. *Journal of Materials Chemistry*, 20(19), 3938–3943. <https://doi.org/10.1039/B924536G>
- Varela-Guerrero, V. (2011). *Nanoporous Materials for Carbon Dioxide Separation and Storage*. Texas A&M University.
- Venna, S. R., & Carreon, M. A. (2010). Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1), 76–78. <https://doi.org/10.1021/ja909263x>
- Verploegh, R. J., Nair, S., & Sholl, D. S. (2015). Temperature and Loading-Dependent Diffusion of Light Hydrocarbons in ZIF-8 as Predicted Through Fully

- Flexible Molecular Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50), 15760–15771. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08746>
- Yamamoto, D., Maki, T., Watanabe, S., Tanaka, H., Miyahara, M. T., & Mae, K. (2013). Synthesis and adsorption properties of ZIF-8 nanoparticles using a micromixer. *Chemical Engineering Journal*, 227, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.065>
- Yoo, Y., Lai, Z., & Jeong, H. K. (2009). Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth. *Microporous and Mesoporous Materials*, 123(1–3), 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.036>
- Zhang, C., & Koros, W. J. (2015). Zeolitic Imidazolate Framework-Enabled Membranes: Challenges and Opportunities. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(19), 3841–3849. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01602>
- Zhang, X., Liu, Y., Kong, L., Liu, H., Qiu, J., Han, W., ... Zhu, W. (2013). A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, (36). <https://doi.org/10.1039/C3TA12234D>
- Zheng, B., Pan, Y., Lai, Z., & Huang, K. W. (2013). Molecular dynamics simulations on gate opening in ZIF-8: Identification of factors for ethane and propane separation. *Langmuir*, 29(28), 8865–8872. <https://doi.org/10.1021/la401015m>