



# Determinación de propiedades de transporte de fluidos supercríticos a través de membranas microporosas

**J. Romero<sup>1</sup>, J. Ulloa<sup>1</sup>, G. Navarrete<sup>1</sup>, J. Sánchez<sup>2</sup>, G.M. Rios<sup>2</sup>**

1. Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas, USACH, Santiago de Chile
2. Institut Européen des Membranes (UMR 5635), UM II, Montpellier, France

# Introducción

Desde hace poco más de una década la aplicación de Procesos de Membranas en operaciones que utilizan Fluidos Supercríticos ha sido analizada debido a los potenciales beneficios del acoplamiento de estas tecnologías

**FLUIDO SUPERCRITICO (FSC) :  $P > P_c$  ;  $T > T_c$**

$\text{CO}_2$ :  $P_c = 7.38 \text{ MPa}$  ;  $T_c = 31^\circ\text{C}$

## En una primera etapa....

Separación soluto de solvente supercrítico generando pérdidas de presión inferiores al proceso tradicional

## En estos últimos años....

Acoplamiento de tecnologías aprovechando nuevas configuraciones:

- **membrane contactors**
- **membrane reactors**
- **etc....**

# Introducción: antecedentes

## Desde **1992**: Procesos con Membranas + aplicaciones con FSC

Mejoramiento en la preparación de membranas en términos de resistencia química y mecánica



Fraccionamiento de CO<sub>2</sub> SC/EtOH y CO<sub>2</sub> SC/iso-octano usando membranas asimétricas de Kapton® (*Semenova and Ohya, 1992*)



Fraccionamiento de mezclas agua/EtOH en presencia de CO<sub>2</sub> SC usando membranas de OI (*Hsu and Tan, 1993*)

Regeneración del FSC en su uso como solvente de extracción sin realizar una despresurización significativa



Proceso de membrana propuesto dentro del ciclo de FSC en un sistema de extracción (SFE) reduce drásticamente las pérdidas energéticas.

Una membrana de NF puede retener el 80-90% de los compuestos volátiles disueltos en el CO<sub>2</sub> SC (*Birtigh, 1995; Sartorelli and Brunner, 2000*)

# Introducción: antecedentes

Desde **2000**: Membranas + FSC = Nuevas aplicaciones

- **Utilización de CO<sub>2</sub> SC como agente viscorreductor en la ultrafiltración de aceites.**  
La viscosidad del aceite+FSC se reduce hasta nueve veces permitiendo mejorar la productividad del proceso de filtración en 300% sin un incremento importante de la temperatura (*Rodriguez et al., 2002*).
- **Extracción supercrítica utilizando sistemas de contacto con membranas (Proceso Porocrit®: FSC + hollow fiber membrane contactor).**  
Permite procesar líquidos, presentando numerosas ventajas en comparación a sistemas convencionales. Sistema compacto y más fácil de implementar (*Bothun et al., 2003*).
- **Reactores de membrana utilizando un FSC como medio de reacción.**  
Aprovechamiento de las condiciones termodinámicas y de transporte de un FSC y el control de la reacción que ofrece un reactor de membrana (*Pomier et al., 2005*)

# Objetivos

- ✓ Determinar los valores de permeación ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ) de FSC a través de membranas microporosas con alto potencial de aplicación.
- ✓ Diseñar y poner en marcha un dispositivo sencillo que permita establecer mediciones de estas propiedades en amplios intervalos de operación.
- ✓ Identificar los mecanismos de transferencia de masa que rigen el transporte a través de materiales microporosos y establecer comparaciones con sistemas similares que operan a presiones inferiores.
- ✓ Cuantificar el flujo a través de la membrana utilizando modelos que consideren las interacciones fluido-poro.

# Dispositivo experimental

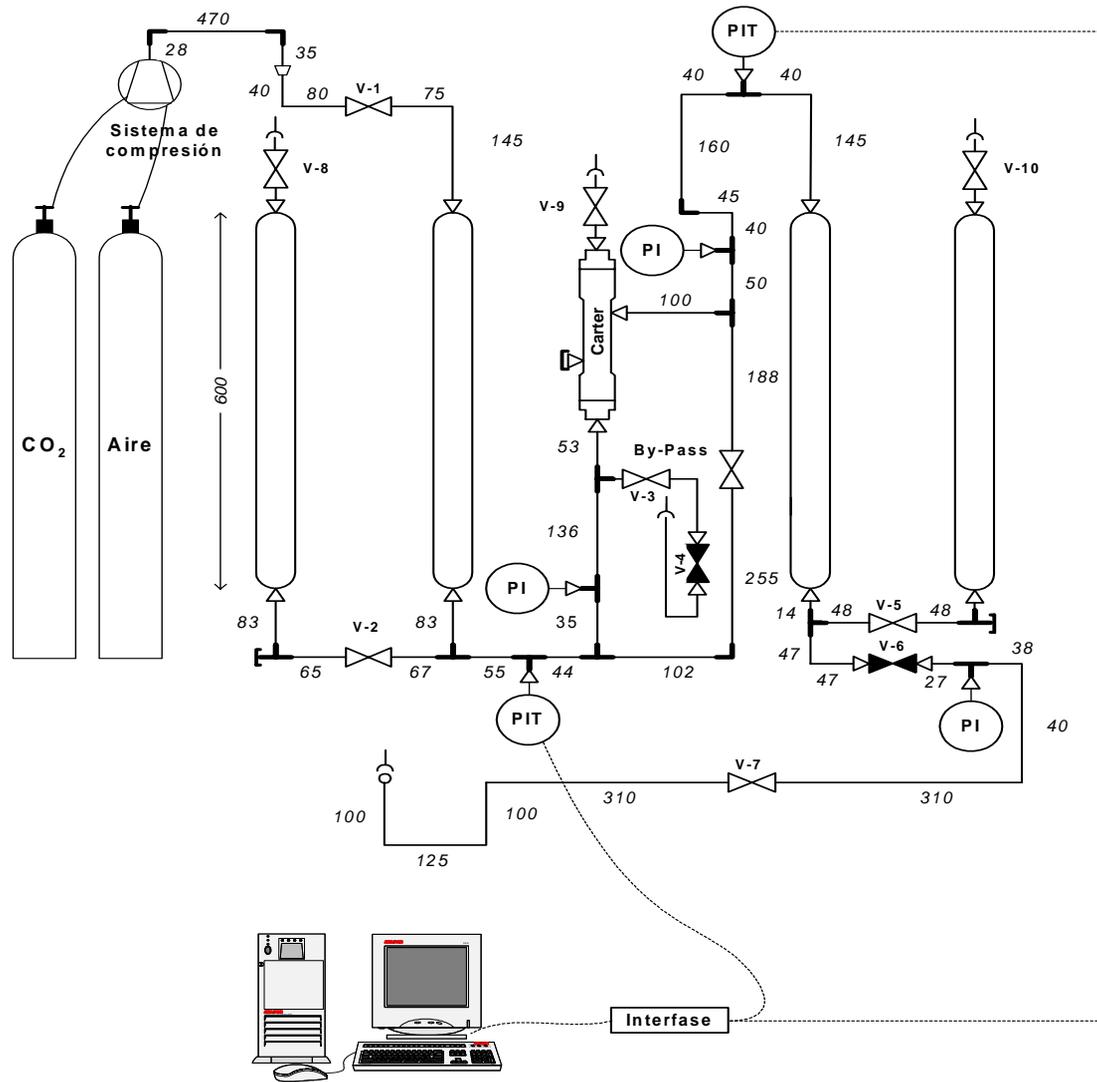
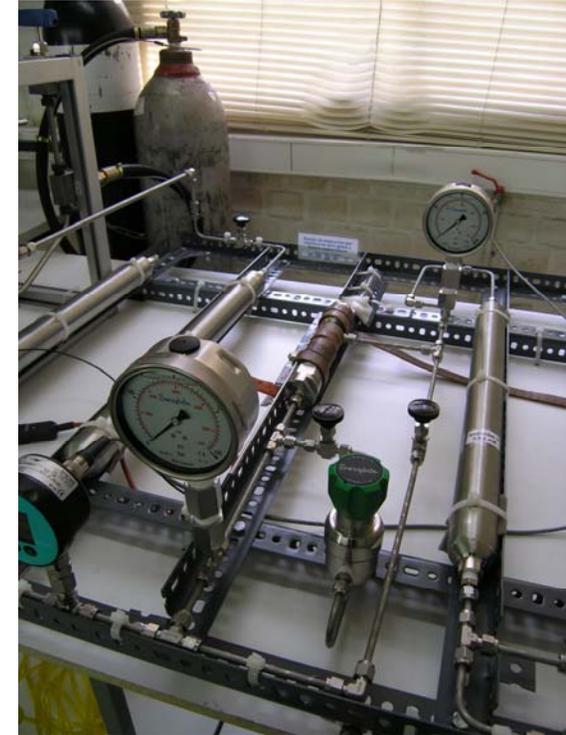


Fig. 1. Esquema del dispositivo experimental utilizado

# Dispositivo experimental



**Fig. 2.** Vista general del dispositivo experimental de permeación y la bomba de CO<sub>2</sub> líquido ( $P_{\text{max}} = 250 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{max}} = 230^{\circ}\text{C}$ )



**Fig. 3.** Detalle del módulo de la membrana, manómetros y válvulas de control de presión

# Condiciones experimentales

## MEMBRANA

**Zeolita:** aluminosilicato cristalino microporoso

**Estructura cristalina:** MFI

**Diámetro de poro capa zeolita:** 0.5 nm

**Espesor capa zeolita:** 40 a 60  $\mu\text{m}$

**Soporte:** cilíndrico de alúmina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

**Dimensiones:** 15 cm (largo)  
1 cm (diam. ext.)  
0.7 cm (diam. int.)

**Origen:** Institut Européen des Membranes  
(Montpellier, Francia) (*Julbe et al. 1998*)

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

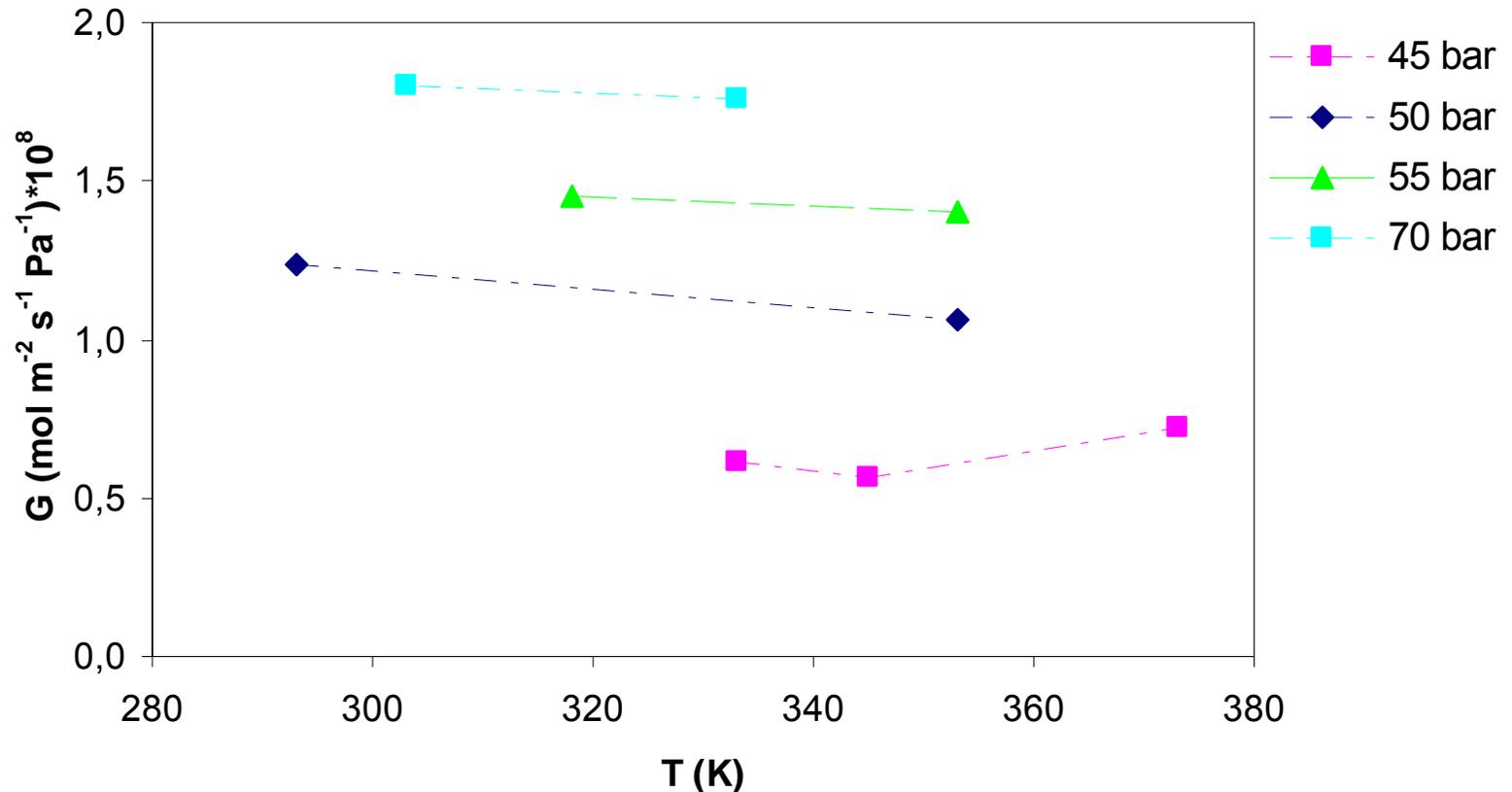
**Presiones de alimentación:** 50 – 200 bar

**Temperatura:** 25 – 120 °C

**Presión transmembrana:** 20 - 50 bar

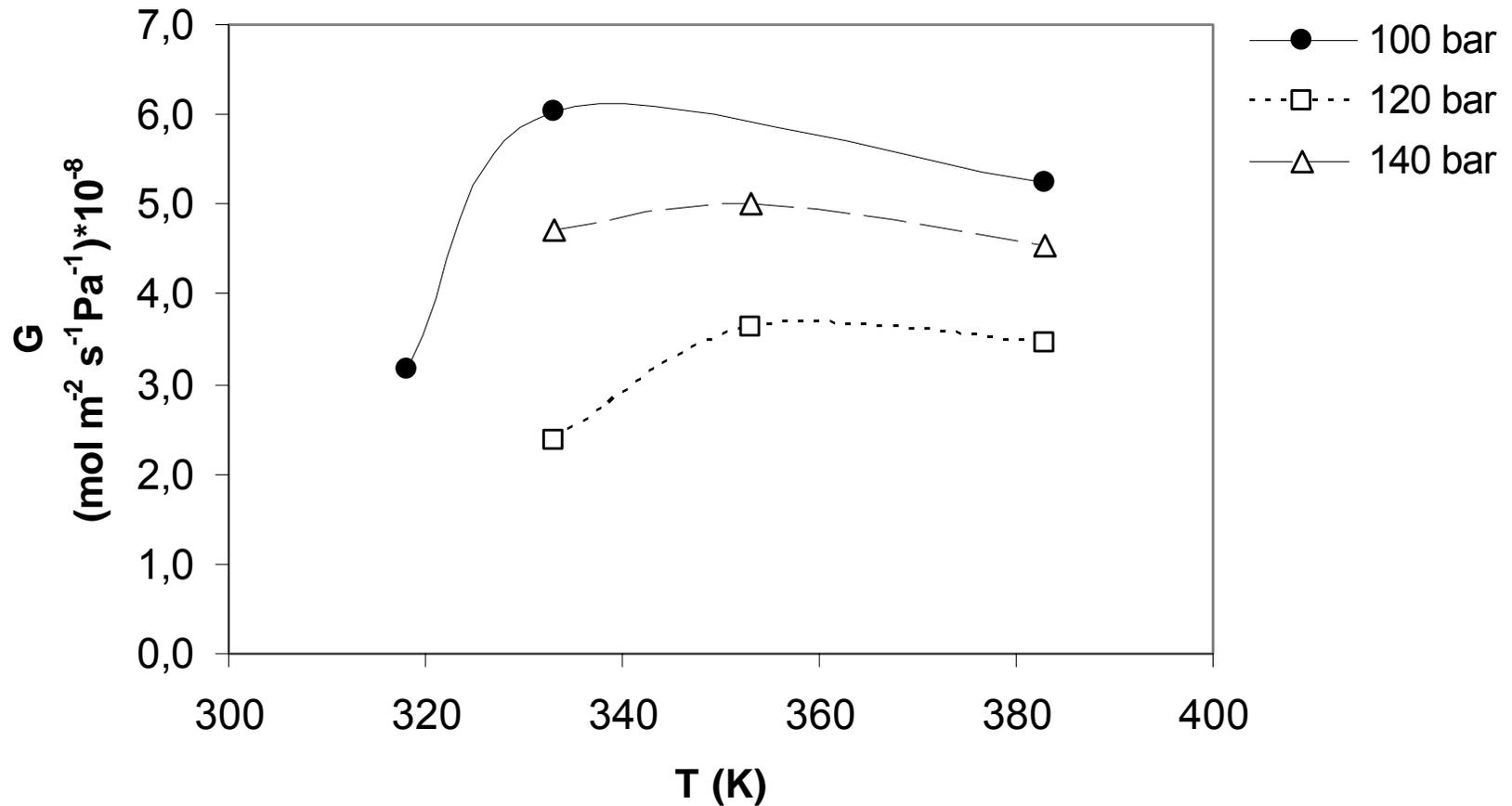


# Resultados experimentales



**Fig. 4.** Gráfica de las mediciones de permeación de CO<sub>2</sub> a condiciones subcríticas en función de la temperatura, para diferentes presiones de alimentación;  $\Delta P = 2$  MPa

# Resultados experimentales



**Fig. 5.** Valores de permeación de CO<sub>2</sub> supercrítico en función de la temperatura, para diferentes presiones de alimentación;  $\Delta P = 2$  MPa

# Modelo de transferencia de masa

$$J_i = -\varphi \cdot D_{0,i} \cdot \frac{\partial(\ln P)}{\partial(\ln q_i)} \cdot \frac{dq_i}{dz} \quad \text{Ecuación de Darken para la difusión superficial}$$

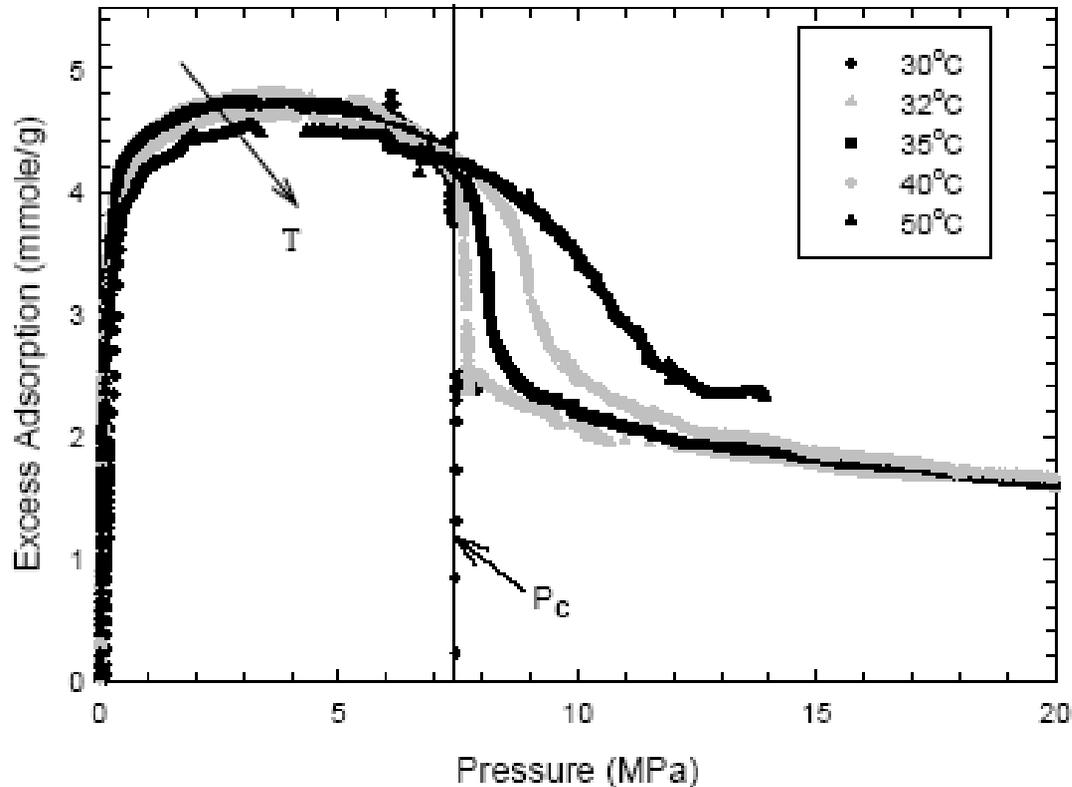
$$D_{0,i} = D_{0,i}^* \cdot e^{\left(\frac{-E_{D,i}}{R \cdot T}\right)} \quad \Gamma = \frac{\partial(\ln P)}{\partial(\ln q_i)}$$

Definición de variables

$$A = -\int \Gamma \cdot dq_i = \frac{J_i \cdot L}{\varphi \cdot D_{0,i}} \quad B = e^{\left(\frac{-E_{Di}}{RT}\right)} = \frac{D_{0,i}}{D_{0,i}^*}$$

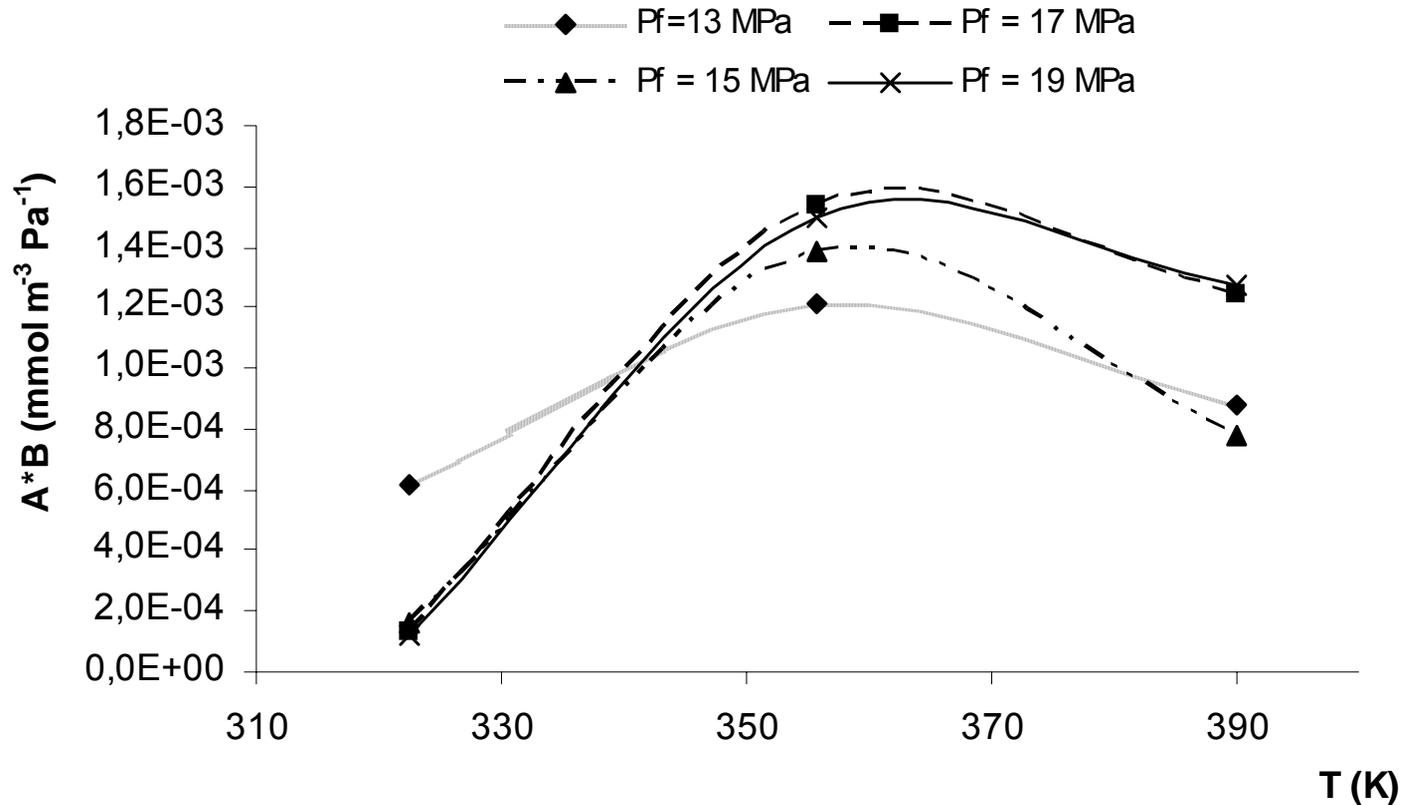
$$A \cdot B = e^{\left(\frac{-E_{D,i}}{R \cdot T}\right)} \cdot \int \Gamma \cdot dq_i = \frac{J_i \cdot L}{\varphi \cdot D_{0,i}^*}$$

## ¿Cómo evaluar el término integral A?



**Fig. 5.** Isotermas de adsorción de exceso de CO<sub>2</sub> sobre zeolita NaY a altas presiones (Humayun et al., 2000)

# Modelo de transferencia de masa



**Fig. 6.** Valores calculados para el producto de los términos  $A \cdot B$  a partir de datos experimentales de adsorción para zeolita 13X (Hocker et al., 2003)

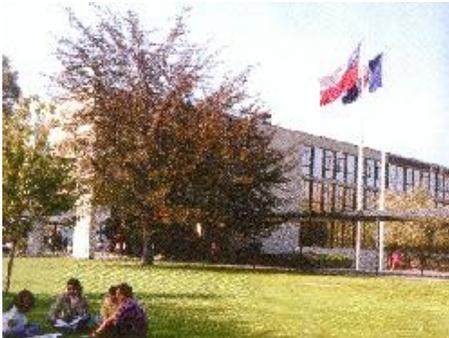
# Conclusiones

- ✓ Se ha logrado establecer **una metodología poco costosa** para la determinación de permeabilidades de fluidos supercríticos y (eventualmente) mezclas a alta presión a través de medios porosos.
- ✓ Se observan valores de permeación que permiten proponer la presencia de **fenómenos de interacción microscópicos** entre el fluido y las paredes de los poros.
- ✓ El modelo propuesto permite explicar de forma cualitativa el comportamiento de la permeación en función de la temperatura, presentando una **influencia importante de la adsorción en microporos** incluso a temperaturas elevadas.
- ✓ Estos resultados permitirán evaluar la factibilidad de nuevas aplicaciones que implican fenómenos particulares como la adsorción competitiva.



# Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas

Departamento de Ingeniería Química  
Universidad de Santiago de Chile



Gracias por su atención

Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas  
Universidad de Santiago de Chile  
Av. Lib. Bdo. O'Higgins 3363, Estación Central, Santiago – Chile  
Tel: (56 2) 681 23 98 / Fax: (56 2) 681 71 35 / E-mail: [juomero@lauca.usach.cl](mailto:juomero@lauca.usach.cl)