

MODELO TEÓRICO PARA LA PERMEABILIDAD A GASES EN UNA MEMBRANA COMPUESTA

Serrano D. A.
DeTEU – CAB – CNEA

Resumen

Se presenta un modelo teórico para la permeabilidad a gases en una membrana porosa compuesta por dos capas dispuestas en serie. Se utilizan las mismas hipótesis consideradas en el modelo de Adzumi para la permeabilidad en membranas homogéneas (una capa). La permeabilidad se expresa en función de las propiedades estructurales de la membrana: tamaño de poros, porosidad, espesor; correspondientes a cada una de las capas. También depende del gas empleado y de las condiciones de operación: temperatura y presiones de trabajo. La dependencia de la permeabilidad con la presión, que en la ecuación de Adzumi está representada por una recta en función de la presión media, definida como el promedio entre las presiones de entrada y salida, resulta en consecuencia, una expresión más compleja en razón de la presencia de una presión característica en la interfase entre las dos capas. Esta presión, que no puede ser determinada experimentalmente, puede ser estimada teóricamente en función de las propiedades específicas correspondientes a la estructura porosa de cada una de las capas. Cuando las estructuras de ambas capas tienden a asemejarse, se verifica que el modelo para la permeabilidad de la membrana 'bicapa' tiende consecuentemente al modelo de Adzumi.

1. Introducción

Numerosas clases de membranas porosas son utilizadas ampliamente en diferentes tipos de procesos separativos. Una de las propiedades fundamentales para cualquier tipo de membrana es la permeabilidad que presenta al flujo de un determinado fluido a través de la misma. La permeabilidad de una membrana se expresa definiendo la cantidad de material que pasa a través de la misma, por unidad de tiempo, por unidad de área, y por unidad de gradiente de presión, en la dirección del flujo. Aunque los mecanismos de los procesos separativos pueden ser de diferentes características, siempre interesará que la permeabilidad de la membrana frente a la sustancia de interés sea la mayor posible, ya que de esta manera se optimizará el rendimiento en cuanto a la cantidad de material procesado por unidad de tiempo. La permeabilidad de la membrana depende, fundamentalmente, de las propiedades estructurales propias de la barrera porosa, como tamaño de los poros, porosidad, espesor, y por otra parte también de la clase de fluido y condiciones operativas. Siendo que el proceso en cuestión implica la separación de al menos dos especies diferentes que se encuentran mezcladas, la eficiencia de separación depende tanto de las propiedades estructurales de la membrana como de las condiciones operativas. La modificación de alguna de estas propiedades y/o condiciones con el objeto de mejorar, por ejemplo, la cantidad de material procesado por unidad de tiempo, afectará indefectiblemente a la calidad del proceso en cuanto a la eficiencia de separación; y viceversa.

Nuestro interés, en particular, se refiere al proceso de enriquecimiento de uranio por difusión gaseosa, para el cual son utilizadas una gran cantidad de membranas porosas. El material procesado a través de las membranas es UF_6 en fase gaseosa. El objetivo es lograr la separación de los isótopos del uranio ($^{235/238}U$). Bajo condiciones operativas controladas se hace circular el UF_6 gaseoso tangencialmente a la pared porosa de la membrana, permitiendo que parte del mismo difunda a través de los poros de la misma. El gas difundido se encontrará enriquecido en $^{235}UF_6$, lo que significa que habrá un mayor porcentaje de este isótopo en la mezcla gaseosa difundida respecto a la que

circula del otro lado de la pared porosa. Para lograr esto es necesario que los poros sean suficientemente pequeños, de tal manera que el camino libre medio de las moléculas del gas sea mucho mayor que el tamaño de los poros.

Mientras menor sea el tamaño de los poros mayor será la eficiencia de separación entre los dos tipos de moléculas, livianas, $^{235}\text{UF}_6$, y pesadas, $^{238}\text{UF}_6$, en el gas que ha difundido a través las paredes porosas de la membrana. Pero como veremos más adelante, también esto implica disminución de la permeabilidad, afectando luego al rendimiento en cuanto a la cantidad de material procesado por unidad de tiempo. Además, y tratándose de un proceso en particular en la fabricación de las membranas, en general sucede de que al intentar disminuir el tamaño de los poros, esto ocasiona también una disminución de la porosidad, repercutiendo también negativamente a la permeabilidad.

De acuerdo a optimizar ambas propiedades, mayor separación y mayor permeabilidad, se debe pensar en el desarrollo de un nuevo concepto de membrana. En lugar de utilizar membranas homogéneas, la idea consiste en diseñar una membrana compuesta, por ejemplo, de dos capas dispuestas en serie, frente al flujo de gas, y de estructuras porosas diferentes. La primera capa (interna) constituirá la capa ‘separativa’, por consiguiente de poros muy pequeños, pero muy delgada (algunos μm de espesor) con el objeto de afectar lo menos posible a la permeabilidad. La segunda capa únicamente cumpliría la función de soporte estructural, teniendo entonces un espesor del orden del mm , a los efectos de conferirle rigidez a conjunto. Ésta poseería poros grandes para favorecer también la permeabilidad.

2. Teoría

Empíricamente la *permeabilidad*, H , viene dada por la ecuación de Darcy¹

$$H = \frac{Q}{A\Delta P} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s mbar m}^2} \right] \quad (1)$$

donde Q es el caudal de gas que atraviesa la membrana (mol/s), A el área de la pared porosa normal al flujo (m^2), y ΔP la diferencia de presión del gas entre la entrada y la salida (mbar)

Teniendo en cuenta una membrana homogénea con poros constituidos por capilares cilíndricos rectilíneos paralelos, es posible derivar una expresión para la *permeabilidad*, H , en función de propiedades que caracterizan la estructura porosa de la membrana. Así

$$H = \left(\alpha \frac{8}{3\sqrt{2\pi}} \frac{r_p}{\sqrt{RTM}} + \frac{r_p^2}{8RT\eta} \bar{P} \right) \frac{\tau}{E} \quad (2)$$

donde r_p es el radio de los poros, τ la porosidad y E el espesor de la membrana. La permeabilidad depende también de las propiedades del gas, M es el peso molecular y η la viscosidad; y de las condiciones de operación, T , la temperatura y P la presión media entre la presión a la entrada, P_a y la presión a la salida, P_b ($P=(P_a+P_b)/2$). (α se conoce como la cte. de Adzumi y es igual a $3\pi/16$ para valores altos de P). Ésta expresión consta de 2 términos, el primero de ellos corresponde al régimen de flujo *molecular-Knudsen*, y depende de la masa (M), es el término responsable de la separación. El segundo término corresponde a la contribución del flujo *viscoso-Poiseuille* cuya influencia perjudica a la separación.

3. Resultados y discusión

La membrana compuesta estará constituida por dos capas dispuestas en serie. Vamos a procurar derivar una expresión equivalente a la ecuación (1) para la permeabilidad de esta membrana ‘bicapa’. Por lo tanto en el desarrollo teórico se procurará, dentro de lo posible, mantener las hipótesis y suposiciones que lleva implícita la ecuación (1). La hipótesis principal que se hace en este modelo radica en la derivación independiente de

los 2 términos (*molecular* y *viscoso*) en la ecuación (1). Procederemos a continuación, en este caso, de manera similar.

3.1. Término molecular

En el caso de la ecuación (1) la deducción se encuentra desarrollada en Kennard² (pgs. 302-6). Se consideran las siguientes hipótesis:

- los poros están representados por manojos de capilares cilíndricos paralelos de sección circular, y sin intersecarse entre sí (Fig. 1); y se distribuyen uniformemente en cualquier sección del espesor de la membrana, ya sea sobre la ‘capa separativa’ o del ‘sustrato’
- se consideran capilares ‘largos’, esto es, de longitud $\rightarrow\infty$
Para el modelo de la ec. (1), correspondiendo a un único tipo de capilar, se consideraba que el mismo se extendía desde $-\infty$ a $+\infty$. En este caso, se considera el origen ubicado en la interfase, $A-A$, que separa ambos tipos de capilares. Así los capilares de la ‘capa separativa’ se extienden desde $-\infty$ a 0, mientras que los correspondientes al sustrato-soporte irán desde 0 a $+\infty$.
- el gas circula en estado estacionario; la presión en cualquier lugar dentro de los capilares se mantiene constante
- pequeños gradientes de presión

Para comenzar llevaremos a cabo un tratamiento análogo a lo realizado por Kennard², tomando en cuenta ahora los dos diferentes tipos de capilares: los pequeños capilares, r , de la ‘capa separativa’, y los capilares del ‘sustrato-soporte’, R .

Consideremos un capilar, r_i , de la capa separativa. El número de moléculas por segundo que habiendo incidido en ds'_i , en la pared del capilar, luego alcanza cierta sección ds_i en el seno del capilar, normal a la dirección del flujo, situada sobre la interfase $A-A$, es $\frac{1}{4\pi} n' \bar{v} ds'_i d\omega \cos \theta'$ (corresponde en la Fig. 2, a un esquema equivalente al representado en la misma sobre la superficie del capilar, R , pero sobre la superficie del capilar, r_i); n' , la densidad molecular en *molec/cm³*, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, velocidad térmica media (Maxwell) de las moléculas, en *cm/s* y $d\omega = \frac{ds_i \cos \theta}{r_i^2}$.

Análogamente también están las moléculas que provienen de algún lugar de la pared, dS' , de un capilar del ‘sustrato’ de radio R (Fig. 2).

Queremos calcular entonces el número total de moléculas por segundo que pasa a través de ds_i , a ambos lados de la interfase $A-A$. Esto es

$$\frac{\bar{v}}{4\pi} ds_i \int_R \frac{n'}{r_i^2} \cos \theta \cos \theta' dS' + \frac{\bar{v}}{4\pi} ds_i \int_{r_i} \frac{n'}{r_i^2} \cos \theta \cos \theta' ds'_i$$

De la Fig. 2, $x = r' \cos \theta$, y $r' \cos \theta' = s \cos \varepsilon$, también $r'^2 = s^2 + x^2$. Ponemos $d\omega dx$ para ds'_i , $d\omega$ es un diferencial de arco en la superficie del capilar, luego $d\omega \cos \varepsilon = s d\varphi$. (Este esquema vale para un elemento de la superficie, ya sea de un capilar de la ‘capa separativa’, ds'_i , o del sustrato dS' (Fig. 2)). Para Kennard existe un único capilar de longitud infinita, y coloca ds en algún lugar en el seno del mismo. Para el cálculo entonces la integral se lleva a cabo sobre toda la longitud del capilar, o sea de $-\infty$ a $+\infty$. Pero ahora hay una interfase, y hay dos tipos de capilares, por lo que en nuestro caso en el primer término (‘sustrato’, R) la integración será de 0 a $+\infty$, y para el segundo término (‘capa separativa’) irá de $-\infty$ a 0. Entonces

$$\frac{\bar{v}}{4\pi} ds_i \int_0^{+\infty} \frac{n' x dx}{(s^2 + x^2)^2} \int s \cos \varepsilon d\omega + \frac{\bar{v}}{4\pi} ds_i \int_{-\infty}^0 \frac{n' x dx}{(s^2 + x^2)^2} \int s \cos \varepsilon d\omega$$

(nótese que las variables s , ε y w , no son las mismas en los dos términos; en el primero corresponden al capilar del sustrato, y en el segundo al de la capa separativa)

Si asumimos la hipótesis, anteriormente mencionada, de considerar pequeños gradientes de presión, podemos poner

$$n' = n + x \frac{dn}{dx} \quad (3)$$

en las expresiones anteriores las integrales en x se convierten

$$\int \frac{n' x dx}{(s^2 + x^2)^2} = n \int \frac{x dx}{(s^2 + x^2)^2} + \frac{dn}{dx} \int \frac{x^2 dx}{(s^2 + x^2)^2}$$

resolviendo entonces resulta

$$\int_0^{+\infty} \frac{x dx}{(s^2 + x^2)^2} = - \int_{-\infty}^0 \frac{x dx}{(s^2 + x^2)^2} = \frac{1}{2s^2} \quad \text{término en } n$$

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^2 dx}{(s^2 + x^2)^2} = \int_{-\infty}^0 \frac{x^2 dx}{(s^2 + x^2)^2} = \frac{\pi}{4s} \quad \text{término en } \frac{dn}{dx}$$

Primeramente consideremos a continuación la contribución de todas las moléculas por segundo que proviniendo únicamente del capilar, r_i , atraviesan ds_i . Estas moléculas vienen todas del lado derecho de la interfase $A-A$ (Fig. 2). Llamaremos a éstas

$$dN_i = dN_i^{(1)} + dN_i^{(2)} = \frac{\bar{v}}{4\pi} ds_i \left(-\frac{n}{2s^2} + \frac{\pi}{4s} \frac{dn}{dx} \right) \int s \cos \varepsilon dw$$

Tendremos una expresión análoga para las moléculas por segundo que atraviesan ds_i , correspondientes al capilar del 'sustrato', R ; o sea provenientes de la izquierda de la interfase $A-A$.

$$dN_R = dN_R^{(1)} + dN_R^{(2)} = \frac{\bar{v}}{4\pi} ds_i \left(+\frac{n}{2s^2} + \frac{\pi}{4s} \frac{dn}{dx} \right) \int s \cos \varepsilon dw$$

Luego, para hacer el balance total de las moléculas por segundo que atraviesan la sección completa del capilar, r_i , habrá que sumar todas estas contribuciones, e integrar sobre toda la sección del capilar. Los términos en n ($dN_i^{(1)}$ y $dN_R^{(1)}$) se anulan entre sí. La resolución de la integración del término $dN_i^{(2)}$, correspondiente al capilar, r_i , está desarrollada en Kennard (pg. 304-5), obteniéndose

$$N_i^{(2)} = -\frac{\pi \bar{v} r_i^3}{3} \frac{dn}{dx} \Big|_c \quad (4)$$

Nótese que ponemos $\frac{dn}{dx} \Big|_c$ ya que el balance del caudal molecular, y la integración se lleva a cabo sobre el capilar de la 'capa separativa' (que se encuentra a la derecha de la interfase $A-A$).

Resta únicamente evaluar $N_R^{(2)}$, correspondiente a moléculas provenientes del capilar del 'sustrato', R , que alcanzan la sección del capilar, r_i .

$$N_R^{(2)} = \int dN_R^{(2)} = \frac{\bar{v}}{16} \frac{dn}{dx} \int ds_i \int \cos \varepsilon dw$$

En la Fig. 3 se representa la disposición de las variables utilizadas en el procedimiento del cálculo. Entonces

$$\int ds_i \int \cos \varepsilon dw = \int ds_i \int s d\varphi = \int_0^{2\pi} d\varphi \int s ds_i$$

y hay que resolver

$$\int s ds_i = \int_{-r_i}^{+r_i} dz_i \int_{-\sqrt{r_i^2 - z_i^2} + y_{0i}}^{+\sqrt{r_i^2 - z_i^2} + y_{0i}} \left(\sqrt{R^2 - z_i^2} - y_i \right) dy_i$$

(la elección de un capilar, r_i , dentro del capilar, R , es arbitraria; y/o la elección de los ejes y - z en la Fig. 3; por lo tanto a los efectos de llevar a cabo la integración anterior se

han rotado los ejes (líneas punteadas) de tal manera de hacer $z_{0i} = 0$). Finalmente obtenemos

$$\int s ds_i = \pi r_i^2 \left(\frac{4}{3} R - y_{oi} \right)$$

con lo cual

$$N_R^{(2)} = -\frac{\pi^2}{6} v r_i^2 \left(R - \frac{3}{4} R_{0i} \right) \frac{dn}{dx} \Big|_s \quad (5)$$

(sin pérdida de generalidad hemos puesto, $y_{0i}=R_{0i}$) y ahora es $\frac{dn}{dx} \Big|_s$ ya que el balance se lleva a cabo sobre todas las moléculas que provienen del capilar del ‘sustrato’, R , y que atraviesan la sección completa del capilar, r_i , de la ‘capa separativa’ (o sea provenientes del lado izquierdo de la interfase $A-A$).

Luego, el balance total sobre todas las moléculas por segundo que pasan por el capilar, r_i , de la ‘capa separativa’, ya sea provenientes del propio capilar, r_i , (a la derecha de la interfase $A-A$), y del capilar del ‘sustrato’, R , (a la izquierda de la interfase $A-A$) será

$$N_i = N_i^{(2)} + N_R^{(2)} = -\frac{\pi}{3} v r_i^2 \left[r_i \frac{dn}{dx} \Big|_c + \frac{\pi}{2} \left(R - \frac{3}{4} R_{0i} \right) \frac{dn}{dx} \Big|_s \right] \quad (6)$$

Este resultado ilustra también algo importante. Se observa que el caudal neto de moléculas resulta menor para los capilares de la periferia, respecto a aquellos ubicados cerca del eje. Éste es un resultado general aun cuando se trate de un capilar único. (No obstante no es lícito, en principio, en esta expresión, tender al límite. $r_i \rightarrow R$; $R_{0i} \rightarrow 0$, por algunas aproximaciones llevadas a cabo en la resolución de algunas de las integrales, cuyas soluciones corresponden a series donde únicamente se consideraron los primeros términos al tener en cuenta $r_i \ll R$.)

Hasta ahora solamente hemos tenido en cuenta un único capilar, r_i , de la ‘capa separativa’; deberemos a continuación considerar la contribución de todos los capilares, r_i , de la ‘capa separativa’ que confluyen en el correspondiente capilar del ‘sustrato’, R .

El caudal molecular neto a través de los capilares, r_i , depende de la ubicación de éstos según la dirección radial R_{0i} , ec. (6). Consideremos una franja circular a una distancia R_{0i} , como se ve en la Fig. 4; la cual comprende un área $\Delta A_i = 4\pi R_{0i} r_i$. Si consideramos que los capilares se distribuyen uniformemente sobre toda la sección de radio R , el número de capilares, r_i , que hay en esa franja, es $n^{Ai} = 4\tau_c(R_{0i}/r_i)$. Siendo $N_i(r_i, R, R_{0i})$, en la ec. (6), el caudal molecular en *molec/s*, que pasa por un único capilar r_i , el flujo molecular, en *molec/s cm²*, que pasa por toda esta franja es

$$\Gamma(r_i, R, R_{0i}) = \frac{n^{Ai} N_i(r_i, R, R_{0i})}{\Delta A_i} = 4\tau_c \left(\frac{R_{0i}}{r_i} \right) \frac{N_i(r_i, R, R_{0i})}{4\pi R_{0i} r_i}$$

total, en *molec/s*, a través de la interfase $A-A$, habrá que sumar la contribución de todas estas ‘franjas’, o sea $N^{molec} = 2\pi \int_0^R \Gamma(r, R, R_0) R_0 dR_0$. Reemplazando, de la teoría cinética,

$$n = \frac{8}{\pi} \frac{P}{m v^2}, \text{ se obtiene finalmente}$$

$$N^{molec} = -\frac{8}{3} \frac{\tau_c R^2}{m v} \left(r \frac{dP}{dx} \Big|_c + \frac{\pi}{4} R \frac{dP}{dx} \Big|_s \right) \left[\frac{\text{molec}}{\text{s}} \right] \quad (7)$$

Esta expresión representa el caudal total a través de la interfase $A-A$ sobre toda la sección del capilar del ‘sustrato’, R ; correspondiente al régimen de flujo *molecular-Knudsen*.

3.2. Término viscoso

En el desarrollo anterior no se ha tenido en cuenta, en principio, las colisiones de las moléculas entre sí; la única interacción considerada ha sido la de las moléculas con las

paredes de los capilares. Pero es bien conocido que todo gas en movimiento presenta el fenómeno de *viscosidad*, como consecuencia de la transferencia de cantidad de movimiento a causa de las colisiones entre las moléculas que se desplazan paralelamente en distintas capas. Vamos a tomar en cuenta a continuación esta contribución, que siempre estará presente; aun a bajas presiones.

El desarrollo formal se encuentra en Kennard² (pgs. 292-5) para el flujo de un gas en estado estacionario en un capilar de radio, r . Luego el caudal molecular es

$$N^{visc} = -\left(\pi r^2\right) \frac{r^2}{\pi m v \eta} P \frac{dP}{dx} + u_0$$

donde η es la viscosidad del gas y u_0 es un término que da cuenta de la velocidad de ‘deslizamiento’ del gas sobre las paredes del capilar.

Ahora, y de acuerdo con Present y de Bethune³, asumimos también la hipótesis

- consideramos $u_0 = 0$

Aplicando luego esta ecuación en la interfase $A-A$, ‘capa separativa’ – ‘sustrato’ – soporte, se tiene

$$N^{visc} = -\left(\pi r^2\right) \tau_c \frac{R^2}{\pi m v \eta} P_{A-A} \frac{dP}{dx} \Big|_c = -\left(\pi R^2\right) \frac{R^2}{\pi m v \eta} P_{A-A} \frac{dP}{dx} \Big|_s \left[\frac{\text{molec}}{\text{s}} \right] \quad (8)$$

donde P_{A-A} , es la presión en la interfase $A-A$.

Esta expresión representa el caudal total a través de la interfase $A-A$ sobre toda la sección del capilar del sustrato, R ; correspondiente al régimen de flujo *viscoso–Poiseuille*. Además también establece una relación entre los gradientes de presión a ambos lados de la interfase

$$\frac{dP}{dx} \Big|_s = \left(\frac{r}{R}\right)^2 \tau_c \frac{dP}{dx} \Big|_c \quad (9)$$

3.3. Expresión final de la permeabilidad en una membrana compuesta

El desarrollo que se ha seguido ha mantenido el mismo esquema utilizado tanto por Kennard² y Present y deBethune³. Hemos deducido independientemente las contribuciones *molecular–Knudsen* y *viscosa–Poiseuille* al flujo total en régimen estacionario que circula a través de un capilar del ‘sustrato’, R , donde confluyen un gran número de capilares de la ‘capa separativa’, r_i . Físicamente estas dos contribuciones no son independientes, y en todo capilar, cualquiera sea el tamaño, por más pequeño que sea, y/o por más baja que sea la presión, las moléculas que atraviesan una determinada sección, no provienen solo de haber interactuado con las paredes, o de colisiones entre ellas en el seno del gas. Siempre habrá cierta probabilidad de que una molécula que rebotó con la pared del capilar a una cierta distancia, tenga una colisión con otra molécula en el seno del gas antes de alcanzar la sección considerada. Un análisis en este sentido fue desarrollado por Pollard y Present⁴, en un artículo publicado anteriormente al mencionado³. Sin embargo, a los efectos de interpretar la permeabilidad a gases en membranas o materiales porosos, no ha sido luego utilizado debido a lo complicado del modelo, y principalmente en cuanto a disponer de un modelo matemático simple que permita correlacionar las diferentes variables del mismo con datos experimentales reales. Además, dicho modelo tampoco da cuenta del fenómeno de la viscosidad del gas; o sea no puede interpretar el comportamiento del gas para cuando la presión aumenta de tal manera que comienzan a ponerse en evidencia los fenómenos viscosos.

Este discurso viene a cuenta ya que ahora llevamos a cabo, al igual que Present y deBethune, la hipótesis más fuerte

- asumimos que para obtener el caudal molecular total simplemente basta con sumar ambas contribuciones *molecular–Knudsen*, N^{molec} (ecuación (7)) y *viscosa–Poiseuille*, N^{visc} (ecuación (8))

Entonces el flujo total de gas, en $molec/s\ cm^2$, que circula por cada uno de los capilares, R es $\Gamma = \frac{N^{molec} + N^{visc}}{\pi R^2}$. Luego integramos esta expresión a lo largo de todo el espesor de la membrana compuesta, $E = E_s + E_c$ (Fig. 1); primero sobre el espesor correspondiente al ‘sustrato’-soporte, E_s (desde la presión de salida, P_b , hasta la presión en la interfase, P_{A-A}), y luego sobre el espesor de la ‘capa separativa’, E_c (desde la presión en la interfase, P_{A-A} , hasta la presión en la entrada, P_a). Para considerar el flujo total a través de una sección completa de la membrana, tomamos en cuenta la porosidad del ‘sustrato’, τ_s , y dividiendo por $\Delta P = P_a - P_b$; obtenemos finalmente la expresión definitiva para la permeabilidad, H^{memb} , para una membrana compuesta de dos capas de estructuras porosas diferentes.

$$H^{memb} = \left\{ \frac{4}{3\sqrt{2\pi}\sqrt{\mathcal{R}TM}} \left\{ R \left[\left(\frac{R}{r} \right) + \frac{\pi}{4} \tau_c \right] \Delta P_s + \tau_c r \left[1 + \frac{\pi}{4} \left(\frac{r}{R} \right) \tau_c \right] \Delta P_c \right\} + \frac{1}{8\mathcal{R}T\eta} \left[R^2 \Delta P_s \bar{P}_s + \tau_c r^2 \Delta P_c \bar{P}_c \right] \right\} \frac{\tau_s}{E \Delta P} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s mbar m}^2} \right] \quad (10)$$

$$\Delta P = P_a - P_b; \quad \Delta P_s = P_{A-A} - P_b; \quad \Delta P_c = P_a - P_{A-A}$$

$$\bar{P}_s = \frac{P_{A-A} + P_b}{2}; \quad \bar{P}_c = \frac{P_a + P_{A-A}}{2}; \quad E = E_s + E_c$$

(se ha reemplazado también, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8\mathcal{R}T}{\pi M}}$; $M = N_A m$, $\mathcal{R} = N_A k$; siendo N_A el número de Avogadro, y nos referimos también más convenientemente a moles, en lugar de moléculas)

Considerando pequeños gradientes de presión, de la ec. (9), se deriva una importante expresión, la cual nos permite estimar la presión en la interfase, P_{A-A} , en función de los parámetros estructurales de cada una de las capas porosas, y de las presiones a la entrada y a la salida.

$$P_{A-A} = \frac{\left(\frac{r}{R} \right)^2 \tau_c \frac{P_a}{E_c} + \frac{P_b}{E_s}}{\left(\frac{r}{R} \right)^2 \frac{\tau_c}{E_c} + \frac{1}{E_s}} \quad (11)$$

4. Conclusiones

Se ha encontrado una expresión para la permeabilidad, H^{memb} , ecuación (10), de una membrana compuesta de dos capas de diferentes estructuras porosas, frente al flujo de un gas que atraviesa la misma. Análogamente a la ecuación (2), esta ecuación tiene los dos términos, *molecular-Knudsen* y *viscoso-Poiseuille* (pues está implícita, como en la ec. (2), la hipótesis de aditividad de ambas contribuciones). Este modelo tendrá validez siempre que la estructura de la membrana se asemeje a la considerada, y se ajuste más o menos a las hipótesis tenidas en cuenta, anteriormente mencionadas. En general debe tenerse en cuenta que $r \ll R$; sobre los espesores, E_s y E_c , la única condición es que sean mucho mayores que el tamaño de los poros. Las presiones no deben ser muy elevadas, tal que el comportamiento del régimen deje de ser laminar; y tampoco un ΔP demasiado grande, para garantizar un comportamiento lineal de la presión en cada una de las capas. La presión en la interfase, P_{A-A} , aunque no puede ser medida experimentalmente, puede estimarse con la ec. (11).

Finalmente, si consideramos en H^{memb} , que el tamaño de los poros de la ‘capa separativa’ tiende al tamaño de los poros del ‘sustrato’; y/o en la ecuación (10) hacemos, $r \rightarrow R$, y $\tau_c \rightarrow 1$, resulta

$$H = \left(\frac{(4 + \pi)}{3\sqrt{2\pi}} \frac{R}{\sqrt{\mathcal{R}TM}} + \frac{R^2}{8\mathcal{R}T\eta} \bar{P} \right) \frac{\tau_s}{E} \quad (12)$$

la cual prácticamente reproduce la ecuación (2), para una membrana homogénea con las características del ‘sustrato’.

El coeficiente α en la ec. (2) no hay que tenerlo en cuenta, ya que en la misma es introducido en forma empírica a los efectos de ajuste de esta ec. (2) a datos experimentales. En realidad $\alpha = \alpha(P)$, es función de la presión en cuyos límites vale; $\alpha \rightarrow 1$, para $P \rightarrow 0$; y $\alpha \rightarrow 3\pi/16$, para $P \rightarrow \infty$. Este factor se considera eventualmente para tener en cuenta el mínimo observado experimentalmente, de la permeabilidad en función de la presión, $H = H(P)$ (ec. (2)), en estudios llevados a cabo sobre capilares. Este mínimo aparece en la región de transición entre el flujo *molecular-Knudsen*, y el flujo *viscoso-Poiseuille*, y se conoce como flujo de *deslizamiento* (‘*slip flow*’). La imposibilidad de estos modelos de la permeabilidad para reproducir este ‘mínimo’ está precisamente en la consideración de la aditividad directa de las contribuciones *molecular* y *viscosa* al flujo total; como se ha mencionado anteriormente.

Podemos concluir que esencialmente la única diferencia entre las ec. (2) y (12) radica en los coeficientes, sobre los términos *moleculares*, δ en la ec. (2); $(4 + \pi) \approx 7.1$ en la ec. (12). Es interesante notar que existe una discrepancia de tan sólo en el orden del 10%; lo cual llama la atención ya que en la derivación de la ecuación (10) varias veces se consideró la hipótesis de que $r \ll R$. (En particular, en la evaluación de $N_R^{(2)}$, en la pg. 4, cuando se evalúa $\int ds_i$, al llevar a cabo la integración sobre z_i , la solución obtiene integrales elípticas de primera y segunda clase, las cuales se expresan en series de potencias de (r_i/R) , y en las cuales al considerar $r_i \ll R$, se tomaron en cuenta únicamente el primer término en cada una de las series.)

El próximo paso a seguir en el futuro consistirá en procurar validar este modelo para la *permeabilidad a gases en una membrana compuesta* con datos experimentales. Para ello deberemos disponer de membranas reales con las características apropiadas; las cuales no resulta siempre fácil de conseguir.

Referencias

1. H. Darcy; “Les Fontainer Publiques de la Ville de Dijon”, Dalmont, Paris (1856)
2. E.H. Kennard; “Kinetic Theory of Gases”, McGraw Hill, New York (1938)
3. R.D. Present and A.J. deBethune; “Separation of a gas mixture flowing through a long tube at low pressure”; Physical Review, 75 (1949). 1050-7
4. W.G. Pollard and R.D. Present; “On gaseous self-diffusion in long capillary tubes”; Physical Review, 73 (1948). 762-74

Figuras

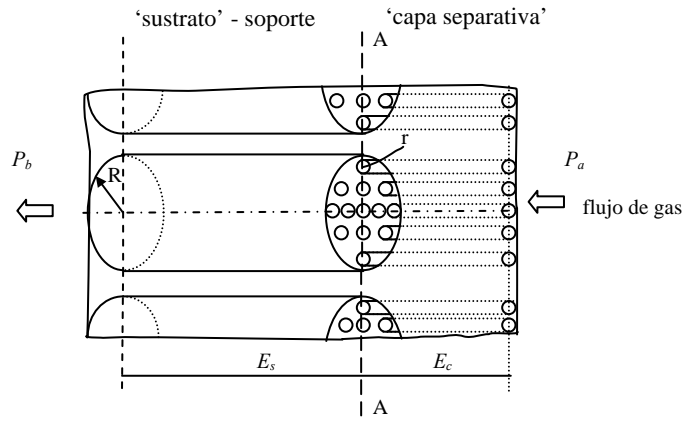


Fig. 1. Una membrana compuesta de dos capas porosas: 'capa separativa' (poros de radio, r) y 'sustrato'—soporte (poros de radio, R)

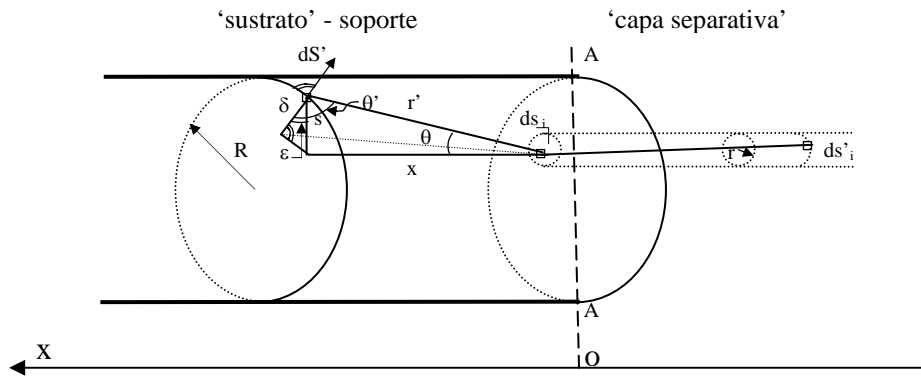


Fig. 2. Flujo *molecular-Knudsen* en la interfase $A-A$, entre un poro de la 'capa separativa' y un poro del 'sustrato'—soporte

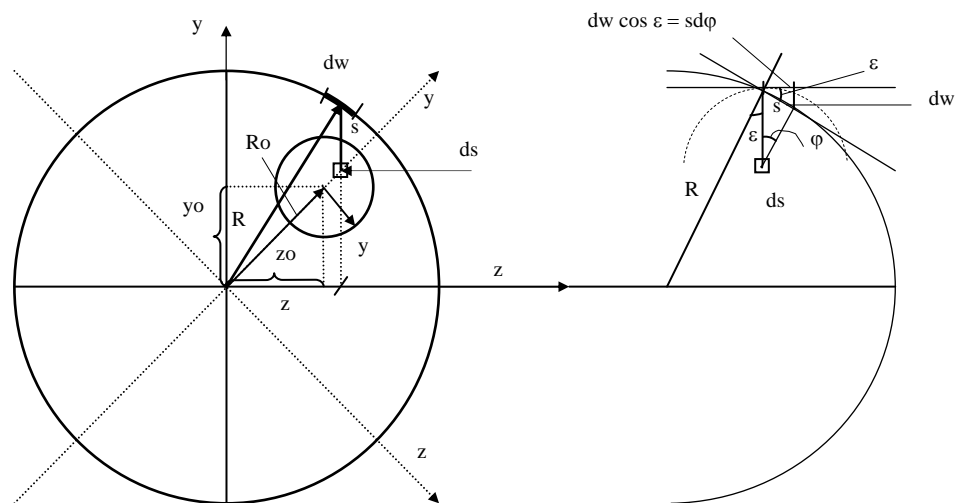


Fig. 3. Esquema de la definición de las variables para calcular $\int ds_i \int \cos \epsilon dw$ en la evaluación de $N_R^{(2)}$ (ec. 5)

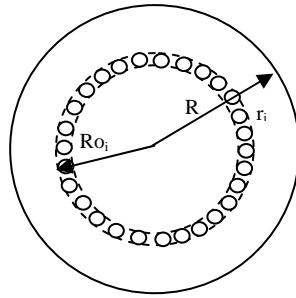


Fig. 4. Una franja de poros de la 'capa separativa' concurrendo en un poro del 'sustrato'

A THEORETICAL MODEL FOR GAS PERMEABILITY IN A COMPOSITE MEMBRANE

Abstract

We present in this work an analytical expression for permeability in a two-layer composite membrane, which was derived assuming the same hypothesis as those of Adzumi model for permeability in a homogeneous membrane. Whereas in Adzumi model permeability shows a linear dependence on the mean pressure, our model for a composite membrane related permeability to pressure through a rather complex expression, which covers the whole range of flow, from *molecular-Knudsen* to *viscous-Poiseuille* regimes. The expression obtained for permeability contained information of membrane structural properties as pore size, porosity and thickness of each layer, as well as gas nature and operational conditions. Our two-layer-model expression turns into Adzumi formula when the structure of the layers approach to each other.