

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA DE PLATA PARA EL ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD DE OXÍGENO

Jesús A. Cjuno H.^a, Alejandro Barba R.^b y Juan Arroyo C.^a

a. Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de san Marcos

b. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Santiago Antunez de Mayolo

Resumen

Para el estudio de la permeabilidad de oxígeno a través de una membrana de plata (espesor de 0.13 mm) y la definición de parámetros, se ha diseñado y construido un reactor conformado por un cono de membrana de plata insertado en un tubo cilíndrico de vidrio de boro-silicato. Este conjunto se ha ensamblado dentro de un horno cilíndrico termostatzado electrónicamente. El reactor de membrana se ha conectado a un tanque de oxígeno, bomba peristáltica y dos manómetros de mercurio, posibilitando el control de flujo de entrada de metanol, de la temperatura y las presiones interna y de desorción del oxígeno permeado. Con este aparato se han realizado estudios posteriores de reacciones oxidativas en alcoholes primarios.

Palabras claves: reactor, permeabilidad, membrana, plata, oxígeno.

Abstract

For the study of the oxygen permeability through a silver membrane (thickness of 0.13 mm) and the parameters definition, it has been designed and built a reactor conformed by a silver cone of silver membrane inserted in a cylindrical tube of glass of boron-silicate. This group has been assembled electronically inside an oven cylindrical and electronically thermostatzated. The membrane reactor has been connected to an oxygen tank, peristaltic bomb and two gauges of mercury, facilitating the control of flow of methanol entrance, of the temperature and the pressures intern and of desorption of the oxygen. With this apparatus they have been carried out later studies of oxidatives reactions in primary alcohols.

Keywords: reactor, permeability, membrane, silver, oxygen.

I. INTRODUCCIÓN

En diversas investigaciones se han estudiado los procesos de difusión de oxígeno a través de membranas metálicas, entre ellas, una realizada por E. N. Kolosov¹ et al. ha sido de particular interés para nosotros, ya que se ha estudiado la permeabilidad del oxígeno a través de membranas de plata. Los mismos autores², utilizando técnicas de espectroscopía de masas, encontraron que el oxígeno difundido presenta especies atómicas "activas". La comparación de estas especies, con las moléculas de oxígeno adsorbidas de la fase gaseosa externa sobre catalizadores convencionales de plata (particulados), ha revelado que las especies atómicas, sólo son factibles por procesos de difusión a través de membranas y a temperaturas elevadas. Estas evidencias han sido utilizadas en trabajos posteriores, para la explicación de procesos oxidativos de

alcoholes, amoníaco y otros compuestos oxidables^{1,2,3}.

Un aspecto determinante en los estudios relacionados con la permeabilidad del oxígeno a través de membranas de plata, ha sido el diseño de un reactor, la misma que se ha constituido en uno de los objetivos del presente trabajo.

Aun cuando el reactor propuesto por V. M. Gryaznov⁴ et al., refiere el uso de un tubo de membrana de plata del 99.99% con un espesor de 0.1 milímetros y presiones internas de oxígeno dentro del tubo entre 9.98 mmHg a 760 mmHg; sin embargo, no muestran más detalles sobre la integridad del reactor. En otros trabajos tampoco se detallan las características de este tipo de reactores. No obstante, la comprensión de un proceso de difusión de gases dependiente de la temperatura y las presiones nos han

permitido el diseño y construcción de un reactor específico para el estudio de difusión de oxígeno a través de una membrana de plata.

II. DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y ENSAMBLAJE

Para la fase del diseño se han considerado los siguientes criterios: a) la escala del proceso, b) la cinética, c) el carácter continuo e intermitente, d) la concentración de los reactivos, e) la temperatura y presiones de trabajo y f) la naturaleza corrosiva de los reactivos.

El tipo de reactor tubular, se ha elegido considerando que las reacciones se han desarrollado en fase gaseosa y en sistema cerrado.

La membrana de plata del 99.9 %, se ha obtenido por laminado, hasta un espesor de 0.13 ± 0.01 mm. Con la lámina se construyó un cono, cuyas costuras fueron soldadas también con plata de alta pureza. En la figura N° 1, se muestran las características del cono.

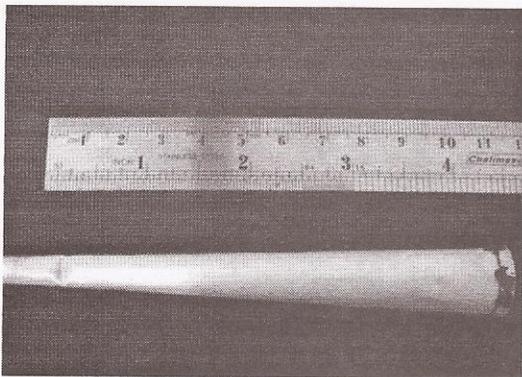


Figura N° 1. Cono de membrana de plata con dimensiones en milímetros: espesor de 0.13 ± 0.01 , longitud de 120 y diámetros internos de 6.4 y 15.0.

Especificaciones técnicas para el reactor cónico de membrana de plata

Característica principal: almacenamiento de oxígeno sometido hasta una temperatura máxima de 450°C y presión interna de 400 mmHg.

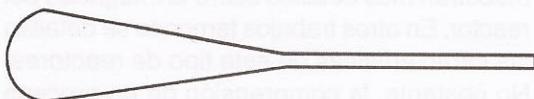


Figura N° 2. Esquema del cono de membrana de plata para fines de cálculo.

Características y datos para los cálculos

1. Forma de la membrana: recipiente cónico con fondo semiesférico de 1.5 cm de diámetro y tapa circular 0.64 cm de diámetro.
2. Dimensiones:
 - a. Diámetro externo del fondo semiesférico $d_0 = 1.50 \text{ cm}$.
 - b. Diámetro interno del fondo semiesférico $d_i = 1.49 \text{ cm}$.
 - c. Diámetro externo de la tapa circular $d'_0 = 0.64 \text{ cm}$.
 - d. Diámetro interno de la tapa circular $d'_i = 0.63 \text{ cm}$.
 - e. Espesor de pared $"t" = 0.13 \text{ mm} \pm 0.01 \text{ mm}$.
 - f. Longitud de membrana $L = 12.0 \text{ cm}$.
3. Presión de trabajo: De 0 a 400 mm/Hg.
4. Temperatura de trabajo: De 300°C a 500°C .
5. Tipo de Instalación: Horizontal con una inclinación de 9° , la membrana se ubica en el interior del reactor de vidrio.
6. Tipo de material utilizado : Plata 99.9%.
7. Propiedades del material:
 - a. Fórmula química : Ag
 - b. Peso atómico : 107.868
 - c. Estado : sólido crist.
 - d. Densidad : 10.50 g/cm^3 .
 - e. Resistencia a la tracción : 1827.8 kg/cm^2 .
 - f. Punto de fusión : 960.5°C
 - g. Calor de fusión : 2700 cal/mol .
 - h. Punto de ebullición : 2212°C .
 - i. Calor de vaporización : 60720 cal/mol .
 - j. Coef. de dilat. Térmica : $17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

Fuente: Jhon Perry. Manual del Ingeniero Químico de (1982).

8. Lugar de construcción: taller de Joyería (Lima).

Cálculo de dimensiones y resistencia a la presión

Se adicionan un 20% más a las longitudes teóricas para asegurar un empalme adecuado de las juntas.

Longitud de la circunferencia mayor "l"

$$l = 2\pi r = d_0 = 3.1416 \times 1.50 = 4.71 \text{ cm} \quad \dots \text{teórico}$$

$$l = \pi_0 + 20\% = 4.71 + 20\% = 5.65 \text{ cm} \quad \dots \text{práctico}$$

Longitud de la circunferencia menor l'.

$$l' = d'_0 = 3.1416 \times 0.64 = 2.00 \text{ cm} \quad \dots \text{teórico}$$

$$l' = d'_0 + 20\% = 2.00 + 20\% = 2.40 \text{ cm} \quad \dots \text{práctico}$$

Area externa lateral A.

$$A = \pi r L = \frac{\pi d_0 L}{2} = \frac{3.1416(1.50) \times 12}{2} = 28.27 \text{ cm}^2$$

Area externa de la base (semiesfera) A.s.e.

$$A.s.e. = \frac{4\pi r^2}{2} = \frac{\pi d_0^2}{2} = \frac{3.1416(1.50)^2}{2} = 3.5343 \text{ cm}^2$$

Area total ext = A + A.s.e. = 28.27 + 3.5343 = 31.80 cm²

Area interna lateral A'.

$$A' = \frac{\pi d_i L}{2} = \frac{3.1416(1.49) \times 12}{2} = 28.10 \text{ cm}^2$$

Area interna de la base (semiesfera) A's.e.

$$A's.e. = \frac{\pi d_i^2}{2} = \frac{3.1416(1.49)^2}{2} = 3.49 \text{ cm}^2$$

Area total int =

$$A' + A's.e. = 28.10 + 3.49 = 31.60 \text{ cm}^2$$

Volumen lateral V'.

$$V' = \frac{\pi r^2 L}{3} = \frac{\pi d_i^2}{12} = \frac{3.1416(1.49)^2 \times 12}{12} = 6.97 \text{ cm}^3$$

Volumen de la base (semiesfera) V.s.e.

$$V.s.e. = \frac{4\pi r^3}{6} = \frac{\pi d_i^3}{12} = \frac{3.1416(1.49)^3}{12} = 0.87 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen int} = V' + V.s.e. = 6.97 + 0.87 = 7.84 \text{ cm}^3$$

El volumen interno equivale al volumen de oxígeno en el interior del cono.

Esfuerzo tangencial y axial

La presión manométrica máxima o presión interna máxima que debería soportar la membrana es de 400 mmHg. Los cálculos de diseño se realizaron en base a dicha presión.

Esfuerzo tangencial.

$$\sigma_1 = \frac{Pr_i}{t} = \frac{400 \times 1.49}{0.01} = 59600 \text{ mmHg} = 81.10 \text{ kg/cm}^2$$

$$81.10 \text{ kg/cm}^2 \ll 1827.8 \text{ kg/cm}^2$$

Según esta relación, la membrana no colapsa.

Esfuerzo axial o longitudinal.

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1}{2} = \frac{81.10}{2} = 40.55$$

$$40.55 \text{ kg/cm}^2 \ll 1827.8 \text{ kg/cm}^2$$

Con esta última relación, queda totalmente garantizada, que la membrana no colapsa a la presión de 400 mmHg.

Ensamblaje del reactor cónico dentro de una cámara de vidrio y horno termostatzado

El reactor cónico de membrana de plata se ha insertado en una cámara tubular de vidrio (boro-silicato) y el conjunto, ha sido ensamblado dentro de un horno cilíndrico, con resistencias eléctricas, y control electrónico de temperatura para la termostatzación.

El reactor de membrana ha sido conectado a un tanque de oxígeno y un manómetro de mercurio; este sistema cerrado ha posibilitado un control de la presión interna del oxígeno en el reactor de membrana. La cámara tubular de vidrio se ha conectado a otro manómetro de mercurio y a un sistema de dosificación de metanol (para ser utilizado alternativamente con bureta o una bomba peristáltica). A la misma cámara se ha acoplado una válvula con una jeringa hipodérmica, con la cual se pudo controlar la presión de desorción.

La temperatura de la membrana se ha controlado electrónicamente con un controlador Shimaden, con sensor de temperatura tipo

$k(25-1200^{\circ}C \pm 1)$. Adicionalmente, la temperatura del horno se ha controlado con un multímetro digital con opción de temperatura conectada a un sensor tipo $k(\pm 1^{\circ}C)$.

Para el control total de los procesos de difusión y la reacción de oxidación de metanol (utilizada como sensor de la presencia de oxígeno), se han controlado la presión interna y la presión de desorción del reactor de membrana, la temperatura del horno, temperatura de la membrana y flujo de metanol.

En las figuras N° 3 y 4, se muestran el ensamblaje total y la fotografía del equipo completo relacionado con el reactor de membrana de plata.

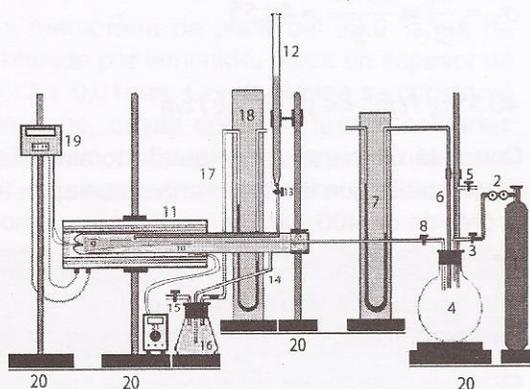


Figura N° 3. Equipo para el estudio de la permeabilidad de oxígeno, que incorpora el reactor de membrana cónica de plata (parte 9). En los puntos (rojos) 9 y 10 están los sensores de temperatura de membrana y del horno.

Leyenda:

1. Botella de Oxígeno
2. Manómetro de Bourdon
3. Válvula de ingreso de oxígeno al balón de vidrio
4. Balón de vidrio para atenuar la presión oxígeno
5. Válvula de purga
6. Tubo de vidrio unido al manómetro
7. Manómetro de mercurio regulador de presión
8. Válvula de entrada de oxígeno a la membrana
9. Membrana cónica de plata
10. Reactor cilíndrico de vidrio
11. Horno eléctrico

12. Bureta para descarga de metanol
13. Entrada de metanol al reactor
14. Salida de productos de oxidación
15. Válvula para generar vacío
16. Matraz para almacenar productos
17. Tubo de vidrio unido al manómetro de vacío
18. Manómetro de mercurio para generar vacío
19. Termostato o controlador de temperatura
20. Soportes universales
21. Multímetro con sensor tipo k .

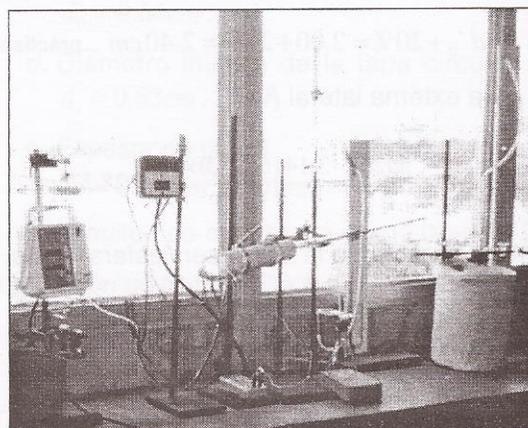


Figura N° 4. Fotografía de la instalación del equipo para el estudio de la difusión de oxígeno a través de una de membrana de plata. En la parte izquierda se encuentran la bomba peristáltica y el controlador de temperatura.

III. PRUEBAS DE CONTROL DE PARÁMETROS Y DE PERMEABILIDAD DE OXÍGENO

Para las pruebas de permeabilidad, se ha utilizado el equipo correspondiente a las figuras N° 3 y 4 sin suministro de metanol. Las temperaturas programadas en 19 (Figura N° 3), fueron de $330, 400, 480$ y $510^{\circ}C \pm 5$ para el horno, siendo las temperaturas del reactor de membrana 9, de $300, 350, 400$ y $450^{\circ}C \pm 5$ respectivamente y la presión de entrada del oxígeno se mantuvo a 200 mmHg en todos los casos. Para los datos, se han registrado las variaciones de presión manométrica de desorción desde el valor inicial de 190 mmHg hasta el valor final de 130 mmHg en función del tiempo.

Los métodos experimentales para la evaluación de la permeabilidad⁵ de gases a través de membranas, están basadas en hacer "permear" a una temperatura dada el gas hasta

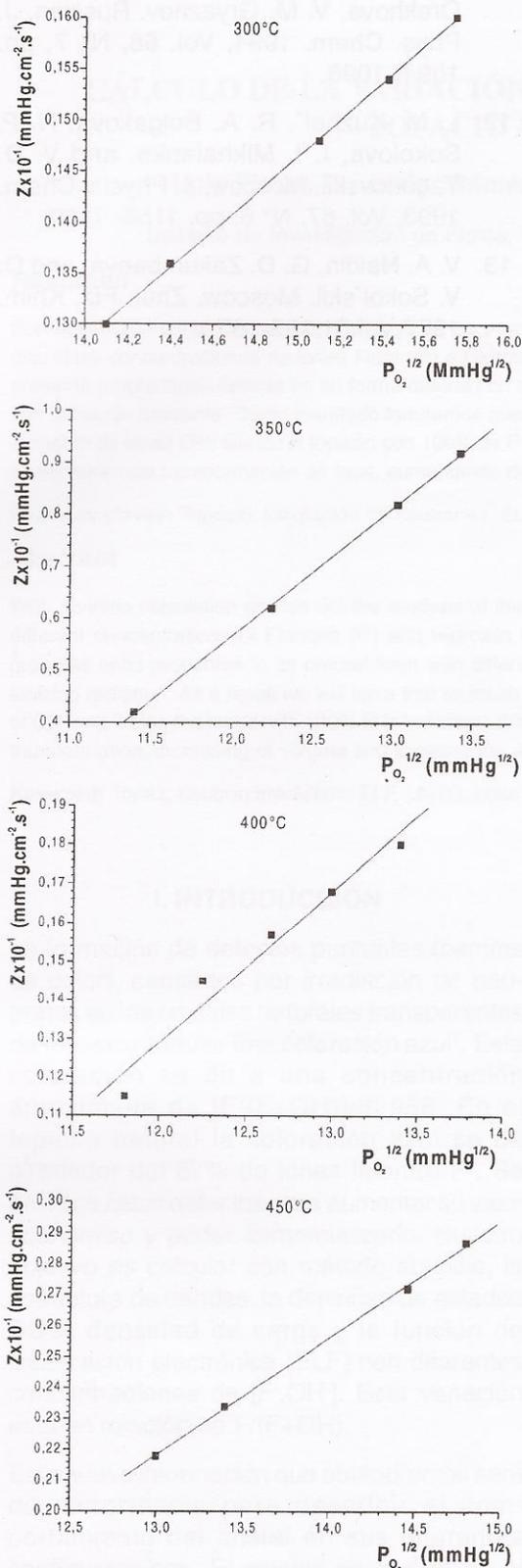


Figura N° 5. Dependencia de la permeabilidad del oxígeno a través de la membrana de plata con la raíz cuadrada de la presión de desorción, para 300, 350, 400 y 450°C.

alcanzar un estado estacionario en la variable de flujo. Bajo éstas condiciones se miden los diferentes flujos en relación a las variaciones de presión de desorción. Esto es, medir la velocidad de flujo, o coeficiente de permeabilidad, en relación a la presión de desorción expresada como la raíz cuadrada. La mayoría de las publicaciones han hecho uso de esta forma de medición para estandarizar la permeabilidad de gases a través de membranas metálicas^{6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13}.

Los gráficos de la figura N° 5, muestran que las permeabilidades (Z) en función de la presión de desorción ($P^{1/2}$) son lineales, resultados que son concordantes con la bibliografía.

La linealidad de la variación de la permeabilidad con la raíz cuadrada de la presión de desorción, es un indicador de la evolución y presencia de especies atómicas de oxígeno sobre la superficie externa del reactor^{1, 6, 7} cónico de membrana de plata.

IV. BIBLIOGRAFÍA

1. E. N. Kolosov, N. I. Starkovskii, S. G. Gul'yanova and V. M. Gryaznov. *Russian J. Phys. Chem.* 1988, **62**, 1309-1314.
2. E. N. Kolosov, N. I. Starkovskii, S. G. Gul'yanova and V. M. Gryaznov "Fourth all union conference on the mechanism of catalytic reactions", Moscow, 1986, Pt.2, p.415-419.
3. B. Pallegedera, S. G. Gul'yanova, V. I. Vedernikov, V. M. Gryaznov, and N. I. Starkovskii. *Russian J. Phys. Chem.* 1994, Vol. 68, N° 5, pp. 722-724.
4. V. M. Gryaznov, V. I. Vedernikov, and S. G. Gul'yanova. Moscow, All union sem. *Oxid. Heter. Catal.*, 1985, Vol. 27, N° 1, pp. 142-147.
5. Claudio H. González R. "Caracterización de flujos gaseosos en membranas asimétricas de alúmina". Comisión Chilena de Energía Nuclear, 2005.
6. V. M. Gryaznov, S. G. Gul'yanova, E. N. Kolosov, and N. I. Starkovski. Moscow, et al. *Dolk. Akad. Nauk SSSR*, 1987, Vol.293, N° 4, pp. 872-875.
7. S. G. Gul'yanova, V. I. Vedernikov, and V. M. Gryaznov. Moscow, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1977, 51, 179- 182.

8. S. G. Gul'yanova, E. N. Kolosov, N. I. Starcovskii, V. I. Vedernikov and V. M. Gryaznov. Moscow, Zhur. Fiz. Khim., 1989, 63, 2692- 2695.
9. N. N. Mikhalenko, E. V. Khrapova, and V. M. Gryaznov. Russian, Zhur. Fiz. Khim, 1986, 60, 2198- 2201.
10. S. G. Kudryavtsev, A. N. Strakhov, O. V. Ershova, and G. A. Krestov. Zhur. Fiz. Khim, 1986, 60, 2202- 2205.
11. M. M. Ermilova, L. S. Morozova, N. V. Orekhova, V. M. Gryaznov. Russian, J. Phys. Chem. 1994, Vol. 68, N° 7, pp. 1094- 1096.
12. L. M. Kuzhel', R. A. Bulgakova, N. P. Sokolova, I. I. Mikhalenko, and V. D. Yagodovskii. Moscow, J. Physic. Chem. 1993, Vol. 67, N° 6, pp. 1156- 1160.
13. V. A. Naidin, G. D. Zakumbaeva, and D. V. Sokol'skii. Moscow, Zhur. Fiz. Khim. 1977, Vol. 51, 183-187.