



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA  
MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-  
CO-EPICLORHIDRINA) FACILITADA POR IÓN PLATA**

**Wendy Susana García Vásquez**

Asesorado por Dr. Adolfo Gramajo  
Co-Asesorado por Dr. José Sánchez Marcano

Guatemala, febrero de 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA  
MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-  
CO-EPICLORHIDRINA) FACILITADA POR IÓN PLATA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA POR

**WENDY SUSANA GARCÍA VÁSQUEZ**

ASESORADO POR EL Dr. ADOLFO GRAMAJO  
CO-ASESORADO POR EL Dr. JOSÉ SÁNCHEZ MARCANO

A CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA**

GUATEMALA, FEBRERO DE 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Luis Pedro Ortiz de León
VOCAL V	P.A. José Alfredo Ortiz Herincx
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

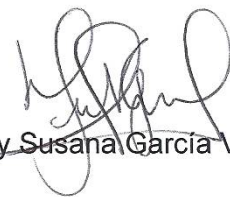
DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus
EXAMINADOR	Ing. José Manuel Tay Oroxom
SECRETARIA	Ing. Marcia Ivonne Véliz Vargas

**HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR**

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA) FACILITADA POR IÓN PLATA

Tema que fuera aprobado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha febrero de 2,010.



Wendy Susana García Vásquez



Guatemala de septiembre de 2010

Ing. Williams Álvarez  
Director de Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
USAC

Ing. Álvarez

Por este medio me permito informarle que el trabajo de tesis titulado: **SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA) FACILITADA POR IÓN PLATA**, realizado por la estudiante **WENDY SUSANA GARCÍA VÁSQUEZ**, carné número 200511994, ha cumplido con los objetivos propuestos para el desarrollo de éste por lo cual, procedo a la aprobación del mismo.

Sin otro particular me suscribo a usted.

Atentamente,

Dr. Adolfo Gramajo  
ASESOR



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

---

Guatemala, 09 de septiembre de 2010  
Ref. EI.Q.TG.102.2010

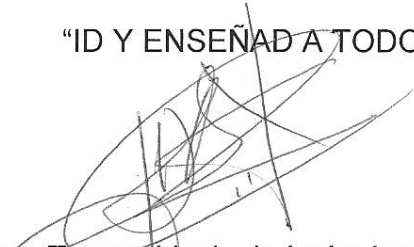
Ingeniero  
**Williams Guillermo Álvarez Mejía**  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el Acta TG-102-10-B-IF le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del trabajo de graduación, para optar al título de INGENIERA QUÍMICA a la estudiante universitaria **WENDY SUSANA GARCÍA VÁSQUEZ**, identificada con carné No. **200511994**, titulado: **“SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA MEMBRANA DE POLI (ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA) FACILITADA POR IÓN PLATA”** el cual ha sido asesorado por el Ingeniero **Adolfo Gramajo**, como consta en el Acta.

Habiendo encontrado el referido informe final **satisfactorio**, se procede a recomendarle autorice a la estudiante **García Vásquez**, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

“ID Y ENSEÑAR A TODOS”



Inga. Teresa Lisely de León Arana, M.Sc.  
COORDINADORA  
Tribunal que revisó el informe final  
Del trabajo de graduación

C.c.: archivo



El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación de la estudiante **WENDY SUSANA GARCÍA VÁSQUEZ** titulado: **"SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA) FACILITADA POR IÓN PLATA"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

  
Ing. Williams Guillermo Alvarez Mejia; C.Dr.  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, febrero de 2011

Cc: Archivo  
WGAM/dle



El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **SEPARACIÓN DE PROPANO Y PROPILENO POR MEDIO DE LA MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA)FACILITADA POR IÓN PLATA**, presentado por la estudiante universitaria **Wendy Susana García Vásquez**, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.

Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos  
DECANO



Guatemala, febrero de 2011

/cc



## **Agradecimiento a:**

**Universidad de San Carlos de Guatemala**

Por los conocimientos teóricos y por la educación que me ha brindado.

**Facultad de Ingeniería, la Escuela de Ingeniería Química y el Departamento de Matemática y todos sus integrantes**

Por la oportunidad de tener una formación de alta calidad y haberme confiado un lugar para ser parte de la labor educativa que realizan. Por tantos momentos y recuerdos compartidos.

**Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier, Francia y al grupo de Ingeniería de Procesos Membranarios y todos sus colaboradores**

En especial al Dr. José Sánchez Marcano, por la oportunidad de realizar mi Trabajo de Graduación dentro de su grupo de investigación y de comenzar mi Carrera Profesional.

## **Acto que dedico a:**

### **DIOS**

Por darme la vida y permitirme concluir mi carrera universitaria.

### **MIS PADRES**

Marco Antonio y Verónica, mi motivación y ejemplo de ser y hacer lo mejor en la vida.

### **MIS HERMANOS**

Natalie Gabriela y Marco Vinicio, mis dos grandes bendiciones, con quienes he compartido los mejores momentos.

### **MI BISABUELA**

Por su gran amor y ejemplo de fortaleza, que con sus consejos me motivó a ser mejor cada día.

### **MI FAMILIA Y AMIGOS**

Que han caminado conmigo los últimos seis años.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
GLOSARIO.....	XI
RESUMEN.....	
	XIII
OBJETIVOS.....	XV
INTRODUCCION.....	
	XVI
	I
1 ANTECEDENTES.....	1
2 MARCO TEORICO.....	7
2.1 Separación de olefinas y parafinas.....	7
2.2 Membranas.....	8
2.2.1 Generalidades y conceptos principales.....	8
2.2.2 Clasificación de las membranas.....	9
2.2.3 Procesos a membrana.....	11
2.3 Separación de gases.....	12
2.4 Membranas de polímeros.....	17
2.4.1 Polímeros, conceptos generales.....	17
2.4.2 Clasificación de los polímeros.....	17
2.4.3 Membranas de polímeros.....	18
2.4.4 Membrana Poli(Óxido de etileno-co-Epiclohidrina)....	19
2.5 Transporte facilitado.....	21
3 DISEÑO METODOLÓGICO.....	25
3.1 Variables.....	25
3.1.1 Concentración de $AgBF_4$ en la membrana.....	25
3.1.2 Temperatura de la célula de permeabilidad.....	25
3.2 Delimitación del campo de estudio.....	25
3.3 Recursos humanos disponibles.....	25
3.4 Recursos materiales disponibles.....	26

3.4.1	Equipo.....	26
3.4.2	Cristalería.....	27
3.4.3	Reactivos.....	27
3.5	Técnica cualitativa o cuantitativa.....	28
3.5.1	Descripción del dispositivo experimental para la obtención de la permeabilidad y la difusión.....	28
3.6	Recolección y ordenamiento de la información.....	30
3.6.1	Protocolo de manipulación de célula de permeabilidad	30
3.7	Tabulación, ordenamiento y recolección de datos.....	31
3.7.1	Exploración de resultados obtenidos del procedimiento experimental.....	31
4	RESULTADOS.....	35
4.1	Construcción de la membrana.....	35
4.2	Relación entre la concentración teórica máxima y la concentración real de $\text{AgBF}_4$ en la membrana.....	39
4.3	Características químicas y estructurales.....	42
4.3.1	Membrana 1.....	42
4.3.2	Membrana 2.....	48
4.3.3	Membrana 3.....	50
4.4	Propiedades de transporte gaseoso.....	52
4.4.1	Permeabilidad a 25 °C.....	52
4.4.2	Permeabilidad a 35 °C.....	54
4.5	Eficacia y eficiencia del transporte facilitado.....	55
	CONCLUSIONES.....	59
	RECOMENDACIONES.....	61
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	63
	BIBLIOGRAFIA.....	69
	APÉNDICE I: ENSAYOS PRELIMINARES DE LA CONSTRUCCION DE LA MEMBRANA.....	71
	APÉNDICE II: ENSAYOS PRELIMINARES DE LA PERMEABILIDAD DE LA MEMBRANA CON NITRATO DE PLATA.....	73

APÉNDICE III: ENSAYOS CON NITRATO DE PLATA.....	75
ANEXO I: PROTOCOLO DE PREPARACION DE LA MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA).....	77



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### ÍNDICE DE FIGURAS

2	Esquema del proceso de separación gaseosa	13
3	Estructura del poli(óxido de etileno-epiclorhidrina)	19
4	Proceso de reticulación del poli(óxido de etileno-epiclorhidrina)	20
5	Enlazamiento entre olefinas e Ión Ag <sup>+</sup>	21
6	Movimiento de los compuestos a través de la membrana	22
7	Células de permeabilidad	26
8	Esquema de módulo de permeación	29
9	Modelo de una curva experimental de permeación	32
10	Membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) 94/6 en círculo de 4.7 cm de diámetro	35
11	Pie de rey marca Käfer utilizado para medir el espesor de la membrana	36
12	Aspecto físico de la membrana dentro de la solución	37
13	Aspecto físico de la membrana al retirarla de la solución	37
14	Diferencia en el tamaño de la membrana antes de introducirla y después de sacarla de la solución	38
15	Comparación entre el aspecto físico de las membranas antes y después de adjuntar la sal de plata	39
16	Relación entre la concentración teórica máxima y la concentración real de AgBF <sub>4</sub> en las membranas construidas	41
17	Corte transversal de la membrana 1 x350	42
18	Localización de los puntos en los que se realizó conteos de los	

	elementos a lo largo del corte transversal de la membrana 1	44
19	Conteo de los elementos vs. Espesor de la membrana 1	44
20	Superficie de la membrana 1 x1000	45
21	Mapa de la distribución de plata sobre la superficie de la membrana 1	47
22	Corte transversal de la membrana 2 x350	48
23	Corte transversal de la membrana 3 x350	50
24	Permeabilidad vs. Concentración de $\text{AgBF}_4$ a 25 °C	53
25	Permeabilidad vs. Concentración de $\text{AgBF}_4$ a 35 °C	55
26	Permeabilidad de $\text{C}_3\text{H}_6$ vs. Selectividad $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$	56
27	Apariencia final de la membrana A	71
28	Apariencia final de la membrana B	71
29	Apariencia final de la membrana C	72
30	Relación entre la concentración teórica máxima y concentración real de $\text{AgNO}_3$ en la membrana	76
31	Montaje utilizado para hacer la membrana P(OEEP)	78

## ÍNDICE DE TABLAS

I	Antecedentes del estudio de la separación de olefinas y parafinas por medio de transporte facilitado	2
II	Clasificación de los polímeros	17
III	Diferencia en el tamaño de la membrana antes de introducirla (izquierda) y después (derecha) de sacarla de la solución	39
IV	Concentración teórica máxima y concentración real de $\text{AgBF}_4$ y Ag dentro de las membranas	40
V	Conteo de los elementos a través de la membrana 1	43



VI	Conteo de los elementos en la superficie de la membrana 1	46
VII	Conteo de los elementos a través de la membrana 2	49
VIII	Conteo de los elementos a través de la membrana 3	51
IX	Permeabilidad de la membrana P(OEEP) 94/6 a 25 °C a diferentes concentraciones de $\text{AgBF}_4$	52
X	Permeabilidad de la membrana P(OEEP) 94/6 a 35 °C a diferentes concentraciones de $\text{AgBF}_4$	54
XI	Permeabilidad P(OEEP) sumergida en solución de $\text{AgNO}_3$	73
XII	Permeabilidad P(OEEP) con Nitrato de Plata a 25 °C	73
XIII	Permeabilidad P(OEEP) con Nitrato de Plata a 35 °C	75



## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Definición</b>
$D$	Coeficiente de difusión
$S$	Coeficiente de solubilidad
$C_i$	Concentración del gas $i$
$l$	Distancia media de los saltos de moléculas
$e$	Espesor de la membrana
$J$	Flujo de permeato a través de la membrana
$\varphi$	Frecuencia de los desplazamientos de las moléculas en el seno de la membrana
$\frac{dc}{dx}$	Gradiente de concentración entre las fases arriba y abajo de la membrana
OE	Óxido de Etileno
Pe	Permeabilidad o Coeficiente de permeabilidad
POE	Poli óxido de etileno
P(OEEP)	Poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina)
$P_i$	Presión parcial del gas $i$ en una mezcla de gases
$\alpha$	Selectividad



## GLOSARIO

<b>Barrer</b>	Unidad de medida de la permeabilidad.
<b>Destilación criogénica</b>	Proceso por el cual se realiza la separación de olefinas y parafinas en la industria. Se caracteriza por un modo complejo de operación y el intensivo uso de energía que requiere.
<b>Membrana</b>	Medio físico que separa dos fases. Funciona como una barrera que permite el paso de ciertas sustancias pero restringe el de otras.
<b>Olefina</b>	Nombre que se da comúnmente en la industria petrolera a los alquenos, hidrocarburos alifáticos con doble enlace en ellos.
<b>Parafina</b>	Nombre que se le da comúnmente en la industria a los alcanos, hidrocarburos alifáticos saturados.
<b>Permeabilidad</b>	Se refiere al paso de sustancias a través de la membrana sin alterar la estructura de ésta.
<b>Selectividad</b>	Capacidad que tiene la membrana de dejar pasar a través de ella a ciertas sustancias pero a otras no



## RESUMEN

Debido a la importancia de la búsqueda de nuevos métodos de separación en la industria, menos costosos, menos agresivos al ambiente y fáciles de implementar, se explora la separación de olefinas y parafinas, en particular de propileno ( $C_3H_6$ ) y propano ( $C_3H_8$ ) a través la membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina), facilitado con el ión Plata ( $Ag^+$ ) del tetraflouroborato de plata ( $AgBF_4$ ).

Se estudia acerca de la forma de construcción de la membrana y las características finales de ésta, las propiedades de permeación de gases a 25 °C y 35 °C, así como la eficacia y eficiencia del transporte facilitado, comparado con el transporte sin ión plata en la membrana.

Se utilizó para la medida de la permeabilidad la técnica de volumen constante-presión variable en una célula de permeabilidad con gases puros.

Se trabajó en el laboratorio del grupo Ingeniería Química de Procesos Membranarios del Instituto Europeo de Membranas en Montpellier, Francia.





## OBJETIVOS

### General

Explorar la separación de propano y propileno, por medio de transporte facilitado con el ión plata, en la membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) 94/6

### Específicos

1. Desarrollar un protocolo de construcción de membranas con ión plata insertado en la matriz del polímero.
2. Establecer la relación entre la concentración teórica máxima y la concentración real de  $\text{AgBF}_4$  en la membrana.
3. Determinar las características químicas y estructurales de la membrana utilizando microscopia electrónica de barrido.
4. Evaluar la permeabilidad y selectividad ideal de la membrana a 25 °C y 35 °C a tres concentraciones de  $\text{AgBF}_4$ .
5. Comparar la eficacia y eficiencia de la membrana, con transporte facilitado con Plata y sin él, para la separación propano/propileno.



## INTRODUCCIÓN

La separación y purificación de mezclas de gases constituye una de las operaciones más comunes en la industria química y petrolera. Actualmente, muchos de los procesos utilizados requieren elevados costos de inversión y operación debido, principalmente, a la demanda energética, además se necesita de grandes cantidades de espacio a causa de la dimensión de los equipos, lo cual disminuye la flexibilidad del proceso.

La separación de mezclas de olefinas y parafinas es en especial uno de los procesos en los que se utiliza mayor cantidad de energía en la industria petrolera, ya que se realiza comúnmente mediante destilación a bajas temperaturas. Es por esto, que resulta importante el estudio de formas alternativas de separación, entre las que se encuentra el uso de membranas selectivas, tecnología que aumenta su presencia en la industria internacionalmente debido a las ventajas que presenta.

Entre las ventajas de la utilización de membranas para los procesos está: la disminución del consumo energético, son poco agresivas al ambiente y requieren de poco espacio para funcionar, además el costo de instalación y operación es menor y se adaptan fácilmente a los procesos ya existentes.

El Instituto Europeo de Membranas (IEM) es una Unidad de Investigación del CNRS (Centro Nacional de la Investigación Científica por sus iniciales en francés) afiliado a la Escuela de Química de Montpellier y a la Universidad de Montpellier 2, en la ciudad de Montpellier, Francia.

Está conformado actualmente por 38 investigadores y docentes investigadores apoyados por 22 ingenieros y técnicos que trabajan permanentemente con aproximadamente 60 personas no permanentes (doctorantes, post-doctorantes, pasantes, etc.) en el área de la Ciencia de Membranas.

El IEM está estructurado en 6 equipos de investigación, uno de ellos, Ingeniería de Química de Procesos Membranarios (GPM por sus iniciales en francés), se ocupa entre otros, de la investigación de la separación gaseosa. En el marco de investigación de GPM se trabajó con la membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina), P(OEEP), para la separación de propano y propileno

Además, debido a que se ha comprobado la efectividad del transporte facilitado en la separación de olefinas y parafinas y las buenas propiedades de separación de diversos gases por medio de la membrana de P(OEEP), se realiza este estudio para explorar la posibilidad de la utilización de estas membranas para la separación de propano y propileno.

## 1. ANTECEDENTES

La separación de gases por medio de membranas fue estudiada sistemáticamente por primera vez hace casi 150 años cuando se describió el transporte de gases a través de una membrana de polímero como un proceso de disolución/difusión en tres etapas: disolución del gas en la membrana, difusión a través del polímero y desorción del gas [1]. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1940's que se hicieron investigaciones para sentar las bases de las teorías modernas de la separación de gases, las cuales se enriquecieron en los años siguientes con la síntesis de nuevos polímeros. La primera aplicación industrial a gran escala fue en 1980, cuando la empresa Monsanto utilizó membranas para la separación de hidrógeno. A partir de esto se ha desarrollado la investigación acerca del tema y ha aumentado el uso en la industria de estos mecanismos. Actualmente, la separación de gases se ha convertido en la mayor aplicación industrial de la tecnología de membranas [2].

Los alquenos u "olefinas" como son llamados comúnmente en la industria petroquímica, son compuestos orgánicos utilizados comúnmente en diversas ramas de la industria. Las olefinas de bajo peso molecular, como el etileno ( $C_2H_4$ ) y propileno ( $C_3H_6$ ), son materias primas importantes en la producción de polímeros tales como el polietileno, polipropileno, estireno, etc. Se estima que la producción de etileno anual en Estados Unidos es de aproximadamente 40 millones de toneladas. Sin embargo, la separación de su análogo saturado es muy costosa desde el punto de vista de la inversión de capital y el gasto energético, por lo que se necesita el estudio de tecnologías alternativas para realizar este proceso.

Se reportan diversas investigaciones en las que se ha utilizado membranas selectivas para la separación de mezclas de olefinas y parafinas en membranas de polímeros.

Según Azhin, quien hizo una revisión acerca de los resultados que se tienen de las investigaciones de la separación de estas mezclas [3], muchas investigaciones han concentrado su atención en el transporte facilitado a través de membranas porque parece ser muy efectivo incluso más que el uso sólo de membranas poliméricas. Esta tecnología se basa en el hecho que las olefinas reaccionan de forma reversible con algunos iones de metales de transición, formando complejos. Entonces, las membranas que contienen ciertos iones, permiten una transferencia preferencial de olefinas a través de ellas [4].

En cuanto a la separación de olefinas y parafinas por medio de transporte facilitado en membranas selectivas, diversos estudios se han realizado desde los años setenta partiendo de la capacidad que tienen las olefinas para formar complejos, especialmente con el ión Ag<sup>+</sup>. En la siguiente tabla se resumen los más importantes:

TABLA I. Antecedentes del estudio de la separación de olefinas y parafinas por medio de transporte facilitado

Autor	Membrana	Sal	Resultados relevantes
Le Blank 1980 [5]	Oxido de polifenileno sulfonado	AgNO <sub>3</sub>	Permeabilidad de etileno a 25°C 230 <sup>E</sup> -9, etano 0.8 <sup>E</sup> -9
Teramoto 1986 [6]	Membranas líquidas inmobilizadas en filtros de celulosa	AgNO <sub>3</sub>	La razón de permeabilidad es es 1000 cuando la concentración de sal es 4mol/dm <sup>3</sup>

Continuación Tabla I

Autor	Membrana	Sal	Resultados relevantes
Teramoto 1988 [7]	Membranas líquidas fluidas en filtros de celulosa	AgNO <sub>3</sub>	El etileno se transportó selectivamente comparado con el etano y la razón molar alcanzó 460 cuando la concentración del ion portador era 4*10 <sup>3</sup> mol/m <sup>3</sup>
Kanno 1989 [8]	Membranas secas Nafion	AgNO <sub>3</sub>	La permeabilidad de eteno y propeno crece de 2-3 veces por el intercambio iónico con Ag <sup>+</sup> incluso en membranas secas. La selectividad de eteno y propeno con Né es de 1-7 dependiendo de la temperatura
Eriksen 1993 [9]	Poli ionomero perfluorosulfónico (Nafion N-177)	Ag BF <sub>4</sub>	Alta selectividad en la separación de eteno y etano, 400 cuando se aplica la alimentación húmeda
Ho 1994 [10]	Poli(vinil alcohol)	AgNO <sub>3</sub>	Alto flujo de olefinas y selectividad olefina/parafina. El flujo de buteno crece con el incremento en el contenido de agua en la membrana y con en el contenido de sal
Freeman 2001 [11]	Poli(óxido de etileno)	AgNO <sub>3</sub> AgCF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> AgBF <sub>4</sub>	Existe adsorción preferencial del propileno sobre el propano y reducción de la solubilidad de propano comparado con membranas sin adición del ión Ag <sup>+</sup> . La sal más soluble en el polímero, cuando por cada mol de éste hay un

Continuación Tabla I

Autor	Membrana	Sal	Resultados relevantes
			mol de sal, de las utilizadas es el $\text{AgBF}_4$ . La menos soluble es $\text{AgNO}_3$
Teramoto 2002 [12]	Membrana de flujo de líquidos a granel (BFLM)	Solución de $\text{AgNO}_3$ que circula entre la alimentación y el lado del perneado	La permeabilidad de eteno aumentó con el aumento de la permeabilidad de flujo volumétrico de la solución portadora del ión(u). La selectividad a determinadas condiciones eteno/etano fue 1100, valor 30 veces más grande que cuando $u=0$
Liu 2004 [13]	Poli Óxido de etileno	$\text{AgBF}_4$	Las membranas con relación 1:2 y 1 :4 en peso con la sal, mostraron altas permeaselectividades en la separación etileno-etano y propileno-propano. Al cambiar cíclicamente la presión de alimentación y temperatura el desempeño fue inestable.

Fuente: Elaboración propia

Como se observa en el cuadro anterior el transporte facilitado de olefinas comenzó a estudiar desde hace más de 30 años. Las primeras investigaciones se realizaron utilizando membranas líquidas pero estas presentaban la desventaja de inestabilidad debido a la evaporación (Teramoto en 1986 y 1988). Otras investigaciones relevantes surgieron después, Kanno en 1989, Eriksen en 1993 y Ho en 1994, demostrando la efectividad del transporte facilitado de olefinas en diversos tipos de membranas selectivas.



En el año 2001, Freeman estudió también el transporte facilitado en membranas de Poli Óxido de Etileno para la separación de Propeno y Propano y encontró que efectivamente la selectividad respectiva era mayor a la que presenta la membrana sin adjuntar el ión  $\text{Ag}^+$ .

Otra de las conclusiones esta investigación fue que, entre las sales de plata estudiadas ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ), las olefinas presentan más solubilidad en el  $\text{AgBF}_4$  y menos en el  $\text{AgNO}_3$  cuando hay 1 mol de sal por cada mol de polímero en la membrana.

La membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) ha sido estudiada ampliamente en la separación de  $\text{CO}_2$  [14]. En este trabajo, Charmette demuestra la mejora en las propiedades del poli óxido de etileno mediante la copolimerización con epiclorhidrina. Se determinó la permeabilidad de varios gases como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , para diferentes composiciones del copolímero. Se demostró altas tasas de selectividad para la separación del  $\text{CO}_2$ . La permeabilidad se mantiene constante para contenidos de óxido de etileno (OE) entre 50% y 80%. A mayor contenido de OE, la permeabilidad crece rápidamente hasta alcanzar un máximo después del 90%. Después de esto, la permeabilidad decrece de forma abrupta. De hecho en ese estudio, los mejores resultados se obtuvieron para una composición de óxido de etileno de 93% con una baja tasa de reticulación. En su investigación, Charmette sugiere, debido a las propiedades del polímero, que éste puede tener aplicaciones posibles en la recuperación de compuestos orgánicos volátiles y la separación de hidrocarburos.

En un estudio reciente [15] se midió la permeabilidad de propileno, propano y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) de una membrana de P(OEEP) 94/6 y se obtuvo 28, 6 y 2 Barrer respectivamente a 25 °C y 3 bares de presión en la alimentación.

Esto permite corroborar la fuerte permeabilidad del propileno en la membrana y la existencia de una interacción favorable entre el doble enlace olefínico y la matriz del polímero.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Separación de olefinas y parafinas**

La obtención industrial más común de olefinas de bajo peso molecular, se basa en el cracking de petróleo. Parafinas de alto peso molecular se rompen a altas temperaturas, comúnmente en presencia de un catalizador, para producir olefinas y parafinas de menor peso molecular. Se obtiene entonces, una mezcla de estos dos productos que debe ser separada.

La separación de olefinas y parafinas es una de las operaciones más importantes en la industria petrolera. En el año 2004 se produjo alrededor de 37 millones de toneladas de propileno en los Estados Unidos. Sin embargo, los procesos utilizados actualmente para la separación requieren altos costos de inversión y de operación ya que comúnmente, se hacen por medio de destilación fraccionaria a muy bajas temperaturas en los que la demanda energética es muy alta. De hecho, se estima que la producción de olefinas es el proceso individual que consume mayor cantidad de energía en la industria química y se debe principalmente a la etapa de separación de olefinas y sus homólogos saturados [16].

La destilación a baja temperatura es realizada a presiones elevadas en fraccionadores de bandeja tradicionales que pueden contener hasta 200 etapas y tazas de reflujo elevadas. El esquema de separación es un sistema de refrigeración etileno/propileno en cascada, usado típicamente como fuente de enfriamiento a baja temperatura.

Etileno y propileno líquido a  $-100/150$  °C son vaporizados a presión constante en un intercambiador de calor que es a la vez el líquido de enfriamiento del proceso de destilación. Este esquema es usado en recuperación de olefinas a gran escala.

Estos sistemas son costosos de construir y operar y generalmente sólo son económicamente atractivos para mezclas conteniendo grandes cantidades de olefinas, tales como las provenientes de grandes refinerías o de separadores de etileno de gran capacidad.

Además de esto, una cantidad significativa de olefinas ligeras producidas durante la refinación de crudo de petróleo son utilizadas como combustible en la refinería [17]. Ya que las fuentes de gas natural decrecen, la necesidad de conservar y recuperar estas olefinas es crítica.

Con el objetivo de que el costo de obtención de estos compuestos sea menor y para disminuir el impacto ambiental que ocasiona el proceso, se necesita nuevas tecnologías de separación de bajo costo y que sean menos agresivas al entorno.

## **2.2 Membranas**

### **2.2.1 Generalidades y conceptos principales**

Una membrana es un medio físico que separa dos fases. Funciona como una barrera que permite el paso de ciertas sustancias pero restringe el de otras. Posee dos características principales que permiten la separación, la permeabilidad y la selectividad [18].

Permeabilidad se refiere al paso de sustancias a través de la membrana sin alterar la estructura de ésta [19].

Selectividad se refiere a capacidad que tiene la membrana de dejar pasar a través de ella a ciertas sustancias pero a otras no. Esta medida caracteriza el poder de separación de una membrana de una mezcla gaseosa [20].

Las membranas deben tener un umbral de separación bien definido, esto hace que la separación sea eficaz; también deben responder a ciertas exigencias de flujo, para que el proceso a membrana sea eficiente, y aparte de esto, tener resistencia mecánica, química y térmica.

### **2.2.2 Clasificación de las membranas**

Las membranas se clasifican según factores tales como: el tipo de material utilizado, la estructura, su modo de preparación y al modo de transporte de la materia dentro de ella. Según el material del cual están hechas se distinguen dos tipos principales: membranas orgánicas y membranas inorgánicas [21].

Las membranas orgánicas están hechas de materiales poliméricos que se encuentran en la naturaleza o fabricados artificialmente por procesos diferentes dependiendo del material utilizado y la aplicación escogida. Según se estructura y características existen:

- Membranas de microporos: contienen una estructura rígida porosa, similar a la de un filtro convencional.

La diferencia es que los poros son extremadamente pequeños en comparación con los de los filtros convencionales, en orden de 0.001 a 100  $\mu\text{m}$  de diámetro. La separación es función del tamaño de las moléculas implicadas y de la distribución y tamaño de los poros.

- Membranas densas: en este tipo de membranas el permeato se transporta por difusión debido a un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico. La separación de los componentes de la mezcla está relacionado directamente a la tasa de transporte a través de la membrana, lo cual está determinado por la difusividad y solubilidad del material de la membrana. El transporte es función, de hecho, de estos últimos dos parámetros.

Entonces en las membranas densas no porosas se puede separar permeatos de tamaño similar si su concentración en el material (solubilidad) difiere significativamente.

En la mayoría de los procesos de separación de gases, pervaporación y ósmosis inversa se utilizan membranas densas.

- Membranas cargadas eléctricamente: pueden ser densas o de microporos, pero comúnmente son microporosas con las paredes de los poros portando iones positivos o negativos. La separación con membranas eléctricamente cargadas se logra principalmente por la exclusión de iones de la misma carga que los iones fijos a la estructura de la membrana y en menor medida al tamaño de poro.

La separación se ve afectada por la carga y concentración de los iones en solución.

- Membranas anisotrópicas: las membranas anisotrópicas consisten en una superficie extremadamente delgada soportada en una estructura porosa mucho más delgada. Esto se hace ya que la tasa de transporte de especies a través de una membrana es inversamente proporcional al grosor de la ésta entonces, la membrana debe ser tan delgada como sea posible pero al mismo tiempo, mecánicamente fuerte y libre de defectos. Las propiedades de separación y tasas de permeación en este tipo de membranas están determinadas por la capa superficial y la subestructura funciona como soporte mecánico. En membranas compuestas, las capas son usualmente hechas de diferentes polímeros.

- Membranas inorgánicas: entre las membranas inorgánicas, las más utilizadas son las membranas cerámicas, que son una clase especial de membranas de microporos que se utilizan en ultrafiltración y microfiltración.

Las membranas metálicas densas, particularmente membranas de paladio, están siendo consideradas para la separación de hidrógeno de mezclas de gas; y las membranas líquidas, que están siendo desarrolladas también para procesos de transporte facilitado.

Aunque la mayoría de las membranas utilizadas comercialmente son polímeros orgánicos, en los años recientes el interés en membranas construidas de materiales inorgánicos, ha crecido debido a que son mecánica, térmica y químicamente más resistentes que las membranas orgánicas.

### **2.2.3 Procesos a membrana**

Entre los procesos a membrana puede mencionarse: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración. Éstos se realizan bajo el mismo principio pero se diferencian entre sí por el tamaño promedio de poro de la membrana utilizada [22]. En la microfiltración se permite el paso de partículas de hasta 10  $\mu\text{m}$  mientras que, en la ultrafiltración de 0.01 hasta 0.1  $\mu\text{m}$ . También se puede mencionar la ósmosis inversa, separación de gases y pervaporación. Estos últimos procesos realizan la separación por medio de un mecanismo distinto del que se realiza en los procedimientos anteriores porque el tamaño de los poros en las membranas, por ejemplo, para ósmosis inversa es muy pequeño y también, la mayoría de las membranas utilizadas para la permeación gaseosa son densas. La separación entonces, no es función del tamaño de los poros sino de otros parámetros, como la solubilidad y la difusión. Precisamente el modelo para la descripción de la separación por estos métodos es llamado modelo de Solución-Difusión.

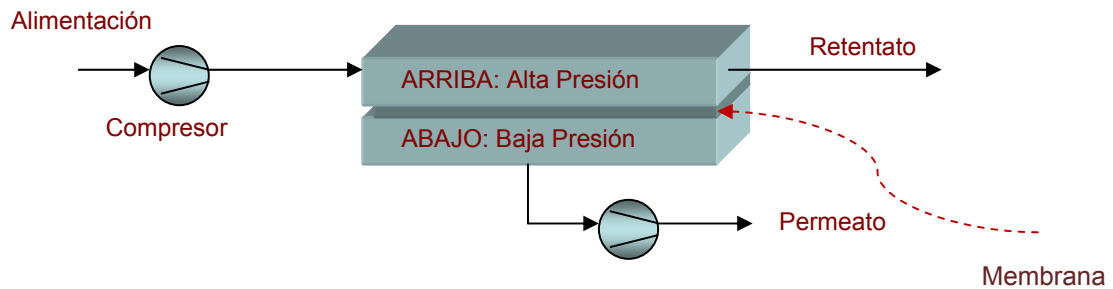
### **2.3 Separación de gases**

Todo transporte de moléculas a través de una membrana se debe a una fuerza motriz inducida por un gradiente de potencial entre las dos fases que separa. El gradiente de presión es la fuerza que permite el transporte en la separación gaseosa. El gas atraviesa la membrana de una manera continua con respecto al flujo de gas de alimentación.

El siguiente esquema muestra en general el proceso de separación gaseosa:



FIGURA 1. Esquema del proceso de separación gaseosa



La alimentación en la parte de arriba de la membrana se encuentra a presión elevada, mientras que el permeato, en la parte de abajo, se encuentra a baja presión.

Membranas porosas y densas pueden ser utilizadas para la separación gaseosa, sin embargo, la mayoría son densas y están constituidas por uno o varios polímeros. En las membranas porosas el gas puede pasar a través de ellas por medio de convección, difusión de knudsen o tamizado molecular [23], pero comúnmente la separación gaseosa se realiza a través de membranas densas y se describe con el modelo de Solución-Difusión.

Este modelo sostiene que existen 3 etapas en el transporte de gas en un polímero:

- a) Adsorción
- b) Difusión
- c) Desorción

Según este mecanismo la permeabilidad depende de la difusividad, la solubilidad, y el gradiente de concentración del gas en la membrana.

La solubilidad depende también, del espesor de la membrana y de la composición química de ésta debido a la interacción polímero gas.

Las moléculas circulan en los espacios no ocupados por las cadenas de polímeros. Estos espacios dinámicos entre las cadenas son llamados volúmenes libres.

El coeficiente de difusión  $D$  se puede expresar de la siguiente manera:

$$D = \frac{1}{6} \varphi \cdot l^2$$

Ecuación (1)

En donde:

$\varphi$ , es la frecuencia de los desplazamientos de las moléculas en el seno de la membrana

$l$ , es la distancia media de los saltos

La primera Ley de Fick es la expresión más simple que describe la difusión de un gas a través de una estructura sin poros:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Ecuación (2)

En donde:

$J$ , es el flujo de permeato a través de la membrana

$D$ , es el coeficiente de difusión

$\frac{dc}{dx}$ , es el gradiente de concentración entre las faces arriba y abajo de la membrana

En régimen estacionario, la ecuación se integra  $D$  como una constante y se obtiene la expresión:

$$J = -D \frac{C_{arriba} - C_{abajo}}{x}$$

Ecuación (3)

En donde:

$X$ , es el espesor de la membrana

$C$ , se refiere a la concentración, en la parte de arriba y abajo de la membrana en permeación gaseosa

La Ley de Henry establece la relación entre la concentración de un gas y su presión parcial en una mezcla:

$$C_i = SP_i$$

Ecuación (4)

En donde:

$C_i$ , es la concentración del gas  $i$

$S$ , es el Coeficiente de solubilidad

$P_i$ , es la presión parcial del gas  $i$  en la mezcla

Reunificando las dos ecuaciones se obtiene:

$$J = DS \frac{P_{arriba} - P_{abajo}}{x}$$

Ecuación (5)

El producto  $DS$  se denota como coeficiente de permeabilidad:

$$P_{e_i} = DS$$

Ecuación (6)

Esta magnitud es característica del material y no depende del espesor. Se puede expresar la siguiente unidad:

$$Barrer = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3 (STP)_{gas} \cdot \text{cm}_{membrana}}{\text{cm}^2_{membrana} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 2.98 * 10^{15} \frac{\text{mol}}{\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}}$$

Ecuación (7)

Entonces la expresión para caracterizar la transferencia es si se llama  $J$  a la diferencia entre la presión entre la parte de arriba y la parte de abajo de la membrana:

$$J = P_{e_t} \frac{\Delta P}{x}$$

Ecuación (8)

Por simplificación, se le llamará permeabilidad al coeficiente de permeabilidad de ahora en adelante.

La selectividad, como se mencionó caracteriza los fenómenos de competición entre los diferentes gases que atraviesan una membrana. En una mezcla de dos gases  $a$  y  $b$ , la selectividad  $\alpha$ , si es ideal, se expresa en función de las permeabilidades de la membrana a los dos gases:

$$\alpha_b^a = \frac{Pe_a}{Pe_b}$$

Ecuación (9)

Por definición, esta magnitud debe ser mayor a uno para que sea la selectividad en comparación al compuesto más permeable en la membrana.

## 2.4 Membranas de polímeros

### 2.4.1 Polímeros, conceptos generales

Los polímeros son grandes moléculas formadas por la unión de pequeñas moléculas llamadas monómeros [24]. Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

Un polímero se caracteriza por poseer una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión. La temperatura de transición vítrea, corresponde al pasaje del polímero al estado vítreo en donde ya no hay movimiento de cadenas. La temperatura de fusión, es la temperatura a la cual las fases cristalinas comienzan a fundir. Estas temperaturas dependen de la estructura del polímero

### 2.4.2 Clasificación de los polímeros

TABLA II. Clasificación de los polímeros

Criterio	Clasificación	Descripción
Según la arquitectura de la cadena	Lineales	Las unidades se alinean en forma general a los eslabones de una cadena larga.
	Ramificados	Cuando existen cadenas unidas a la cadena principal de tamaño comparable con la de ésta.
	Reticulados	Forman redes tridimensionales.

Continuación Tabla II

Según la estructura de la cadena	Amorfos	Posee una estructura irregular y no puede formar cristales. Se caracterizan por poseer una temperatura de transición vítrea.
	Cristalinos	Están dispuestos de una forma simétrica muy regular con un patrón geométrico. Se caracterizan por una temperatura de fusión.

Fuente: elaboración propia

Un polímero posee al mismo tiempo regiones amorfas y regiones cristalinas, a la vez tiene una temperatura de fusión y una temperatura de transición vítrea. La tasa de cristalinidad representa el porcentaje de fase cristalina que posee un polímero semicristalino.

### 2.4.3 Membranas de polímeros

La permeabilidad de un polímero depende de su naturaleza química, características estructurales y el tipo de interacción entre el gas a separar y el polímero en cuestión [25]. Depende así mismo de la temperatura de fusión y de transición vítrea del polímero. Concerniente a la permeación de gas las zonas cristalinas de un polímero pueden estar consideradas como impermeables y solo las zonas amorfas participan del transporte de gas.

La solubilidad de un permeato es función de su afinidad físico química con el material considerado, depende de la naturaleza química del polímero y de la membrana. Si no hay interacciones entre el permeante y el material, la solubilización tiene lugar únicamente por los volúmenes libres y el coeficiente

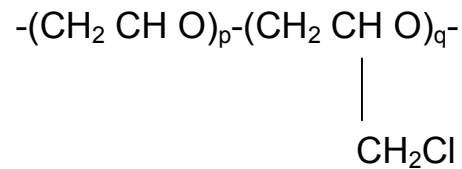
de solubilidad será independiente de la concentración del gas disuelto. Este es el caso de los gases permeantes en los polímeros al estado de caucho.

La solubilidad es entonces generalmente baja y proporcional a la presión aplicada. Por el contrario, si existen interacciones, las moléculas de gas se disuelven en las cadenas de polímeros y crean su camino a través del material. El movimiento de las cadenas es entonces facilitado por esta intrusión y aumenta el número de volúmenes libres. Este fenómeno es llamado plastificación. La difusión se produce por el desplazamiento del permeato en los volúmenes libres creados por el movimiento de cadenas. La rapidez de desplazamiento del gas a través del material es caracterizada por el coeficiente de difusión. Un polímero que tiene una baja Tg tendrá una difusividad más alta.

#### **2.4.4 Membrana Poli(Óxido de etileno-co-Epiclorhidrina)**

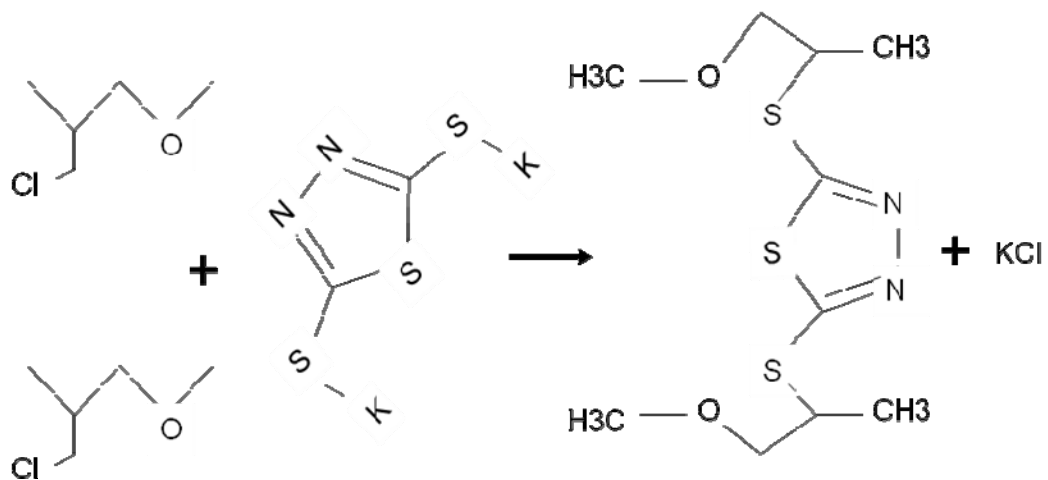
El POE ha sido ampliamente estudiado en la separación de gases, incluyendo, como ya se mencionó, en la separación de olefinas. Es un polímero semicristalino lineal. Ya que su síntesis es simple, se puede obtener polímeros de alto peso molecular. Su temperatura de transición vítrea en estado puro es de 213K. Como desventaja, tiene tendencia a cristalizar a temperaturas inferiores a 330K lo cual no es conveniente para la permeación de gases como ya se mencionó, por esto, para variar sus características se forma el copolímero con Epiclorhidrina. La presencia del comonomero de Epiclorhidrina permite reticular el polímero por sustitución de átomos de cloro y así disminuye la cristalinidad y se modulan las propiedades hidrófilas del óxido de etileno por medio de este comonomero hidrófobo [26].

FIGURA 2. Estructura del Poli(Óxido de etileno-Epiclorhidrina)



La reticulación permite asegurar una buena resistencia química y suprime totalmente la cristalinidad a una temperatura útil. Este proceso se efectúa por la acción de la sal de K-bismuththiol (2,5-dimercapto-1,3,4-thiazol dipotásico) [27].

FIGURA 3. Proceso de reticulación del Poli(Óxido de etileno-Epiclorhidrina)



La reacción de reticulación libera cristales de KCl por reemplazo de átomos de cloro por puentes de bismuththiol. Estos se eliminan al lavar la membrana en agua.



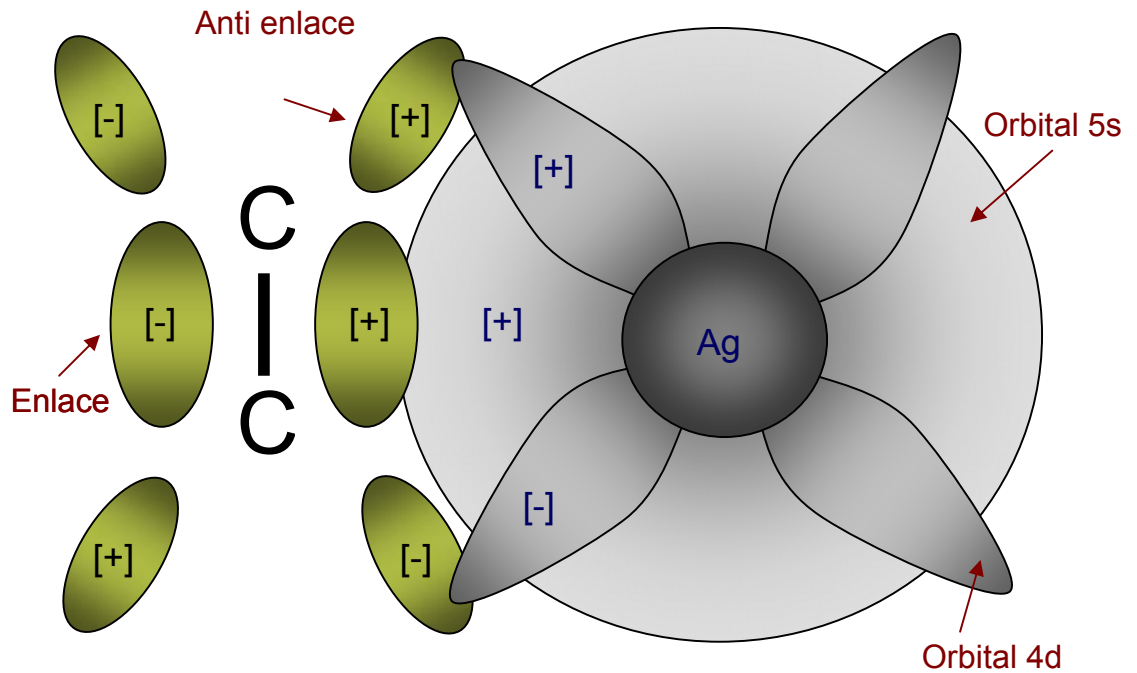
Estudios recientes demuestran que en cuanto al contenido de óxido de etileno (p) y Epiclorhidrina (q) en la membrana, existe una composición en la que las propiedades de transporte gaseoso son óptimas. Esto ocurre cuando p se encuentra entre 90 y 95% en mol [28]. La presencia de una composición óptima de EO se explica en la competición entre las secuencias cristalinas y amorfas del EO. La solubilidad y la difusión presentan el mismo comportamiento. Los copolímeros presentan permeabilidad y selectividad muy alta al CO<sub>2</sub> con respecto de otros gases permanentes.

## **2.5 Transporte facilitado**

Como se ha mencionado, el transporte de olefinas y parafinas a través de membranas selectivas ocurre debido al mecanismo de solución-difusión. Sin embargo, la diferencia de solubilidad entre olefinas y parafinas no es tan grande. Entonces, la estrategia para aumentar la solubilidad de las olefinas en la membrana, es el acomplejamiento químico. A este proceso se le llama transporte facilitado. Las olefinas se acomplejan con un agente acomplejante M<sup>+</sup> como la Ag<sup>+</sup>.

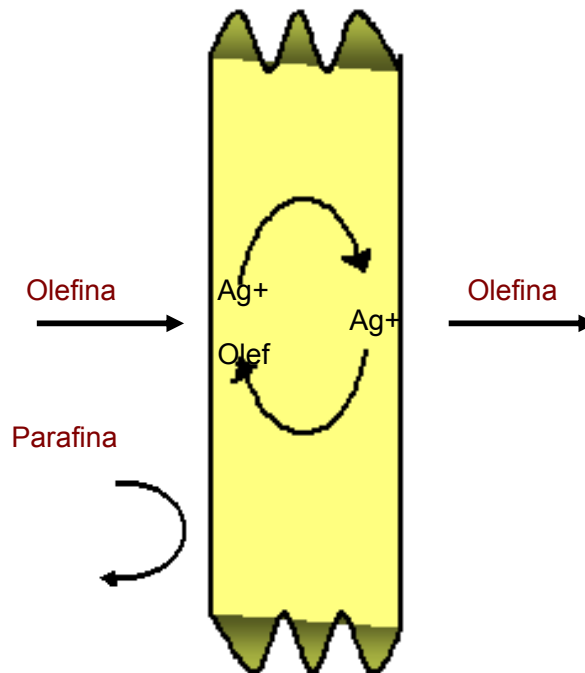
Los enlaces  $\pi$  de las olefinas interactúan con los enlaces del metal. Iones de cobre y plata son utilizados comúnmente como metales acomplejantes [29]

FIGURA 4. Enlazamiento entre olefinas e Ión  $Ag^+$



El complejo se difunde debido a su diferencia de concentración a través de la membrana desde el lado de alta presión hasta el de baja presión, en donde sucede un desacomplejamiento que deja libre a la olefina. El agente acomplejante regenerado del desacomplejamiento se difunde de regreso al lado de alta presión debido a la diferencia de concentración en ambos lados. Esto completa un ciclo de transporte facilitado y el agente acomplejante repite el ciclo. [30]

FIGURA 5. Movimiento de los compuestos a través de la membrana  
Membrana



Debido al acomplejamiento la concentración de olefina en la membrana crece y entonces el transporte de la olefina es facilitado. Por otro lado, las parafinas no pueden formar complejos con el agente acomplejante y entonces la mayoría de las parafinas son rechazadas por la membrana. Este tipo de transporte brinda una alta selectividad olefina/parafina para obtener un permeato con alta pureza en olefinas.

La alta permeabilidad/selectividad para la separación de olefinas y parafinas está relacionada con la fuerte habilidad del PEO a solvatar los iones de plata y la afinidad entre los iones de plata y las de olefinas.



### **3. DISEÑO METODOLÓGICO**

#### **3.1 Variables**

- 3.1.1 Concentración de  $\text{AgBF}_4$  en la membrana.
- 3.1.2 Temperatura de la célula de permeabilidad

#### **3.2 Delimitación del campo de estudio**

Se estudia la construcción, características físicas y químicas y los parámetros de separación de propano y propileno de la membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) con 94% de óxido de etileno y 6% de epiclorhidrina con tetrafluoroborato de plata,  $\text{AgBF}_4$ , insertado para facilitar el transporte de olefinas.

#### **3.3 Recursos humanos disponibles**

- Br. Wendy Susana García Vásquez: estudiante en fase de proyecto final de Ing. Química encargada de la parte experimental del proyecto.
  
- Dr. José Sánchez Marcano: Director de Investigación del Grupo de Ingeniería Química de Procesos a Membranas (GPM) del Instituto Europeo de Membranas (*Institute Européen de Membranes IEM*), del CNRS (*Centre National de la Recherche Scientifique*) en Montpellier, Francia.

Los temas de investigación a su cargo son: procesos de separación de gases a membrana, Reactores catalíticos a membrana y contactores y Modelación y simulación de procesos membranarios.

- Dr. Christophe Charmette: Ingeniero de estudios en el grupo Ingeniería Química de Procesos Membranarios en el IEM del CNRS, Francia, en técnicas de Ciencia de Materiales.

Trabaja en el tema de caracterización de membranas en permeación gaseosa.

### 3.4 Recursos materiales disponibles

#### 3.4.1 Equipo

- Módulos planos de permeación: se cuenta con dos módulos. Consisten en una célula de permeación de acero inoxidable (Millipore) dentro de un compartimento termoregulado que permite realizar las medidas a temperatura constante. Cada módulo cuenta con un sistema para la alimentación y salida de los gases, así como un captor que mide la presión.

FIGURA 6. Células de permeabilidad



- Microscopio óptico Olympus BX41 con cámara fotográfica Olympus C-5060 Wide Zoom conectada a un computador
- Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4500I y LEO Stereoscan 260 Electron, equipado de un detector de espectrometría de energía (Energy dispersive spectrometry EDS) conectado a un analizador Kevax Delta que permite un microanálisis electrónico de las muestras
  - Estufa Bioblock Scientific 45003
  - Evaporador a vacío Rotavapor R Bûchi
  - Balanza Analítica
  - Medidor de espesor de membranas Käfer

### 3.4.2 Cristalería

El grupo cuenta con un laboratorio completamente equipado con relación a cristalería para la manipulación, medición y almacenamiento de productos químicos, tales como: *beackers*, probetas, balones, etc.

### 3.4.3 Reactivos

- 270 cm<sup>2</sup> de membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) de en proporción 94% de óxido de etileno 6% de epiclorhidrina en mol
  - 20g AgBF<sub>4</sub> Aldrich
  - 20 g de AgNO<sub>3</sub> Aldrich
  - 1 kg de P(OEEP) 94/6 en polvo Daiso
  - Metanol absoluto
  - Acetonitrilo pureza HPLC
  - K-busmuththiol 2,5-dimercapto-1,3,4-thidiazol dipotásico, Aldrich

### **3.5 Técnica cualitativa o cuantitativa**

#### **3.5.1 Descripción del dispositivo experimental para la obtención de la permeabilidad y la difusión**

Al centro se encuentra una célula de permeación de acero inoxidable. La célula se encuentra en un compartimiento que permite efectuar las mediciones a temperatura constante. El aislamiento entre los dos compartimientos está asegurado por una junta que define un diámetro constante de membrana de 4.5 cm (es decir, una superficie de 15.9 cm<sup>2</sup>). Una segunda junta asegura que la célula esté aislada del exterior.

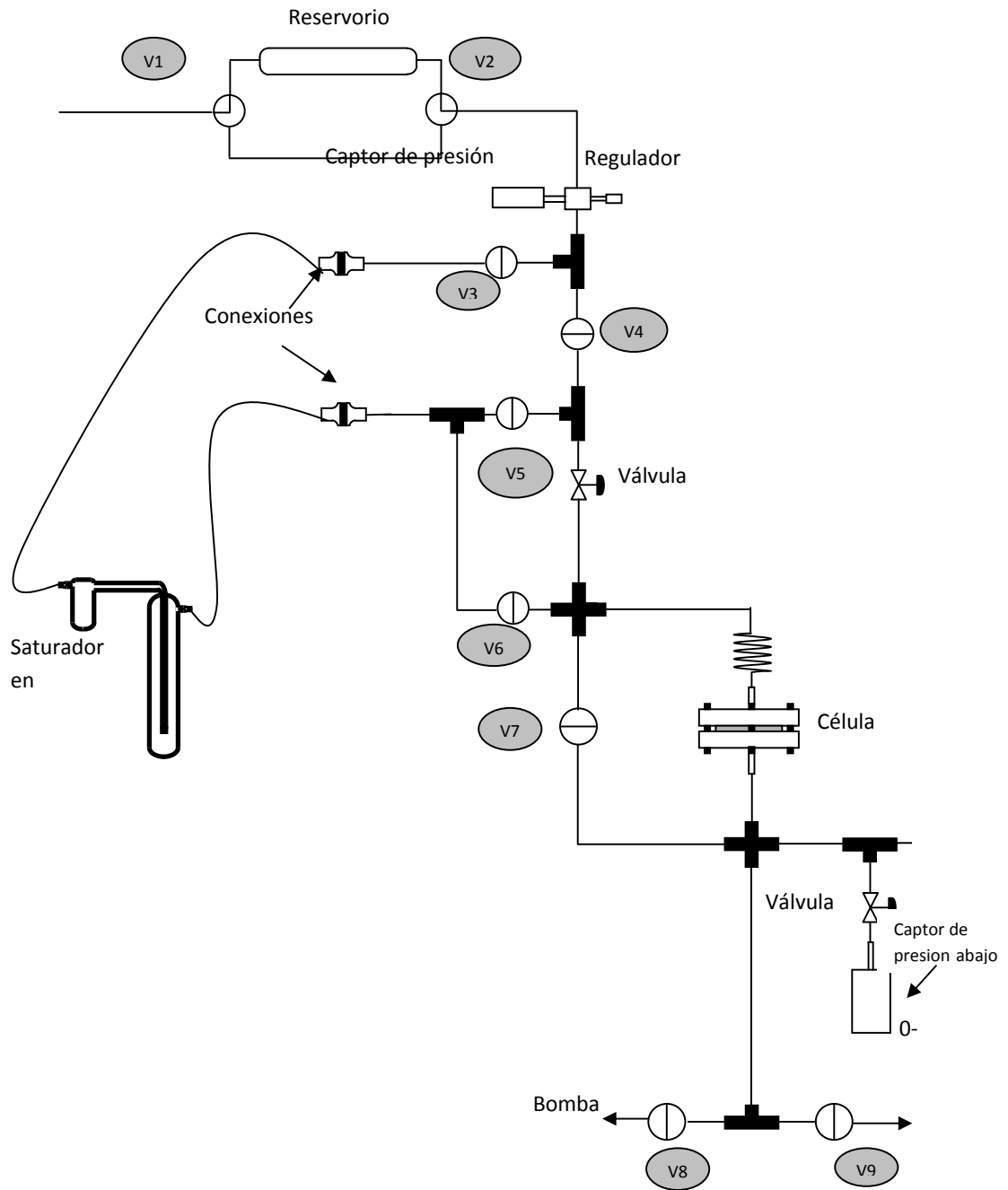
En la parte superior de la célula de medición se encuentra el sistema de alimentación del gas puro. A la salida de diferentes botellas de gas, se encuentra un reservorio de 100 cm<sup>3</sup> que permite que el dispositivo sea autónomo durante el tiempo de la medición. Una válvula manométrica unida a un transmisor de presión permite fijar la presión P1 deseada para la medición. Una electroválvula está colocada entre la válvula de regulación de presión y la célula de permeación. La abertura corresponde al tiempo t=0 de la adquisición de datos.

En la parte inferior de la célula una remisión a la atmósfera es posible a través de la válvula V6. La válvula V7 permite introducir el sistema a vacío por medio de una bomba primaria a paletas Alcatel acoplada a una bomba turbomolecular Leybol Turbovac 50. La abertura de la válvula *by-pass* V4 permite llevar el vacío a todas las partes del montaje. La presión aguas abajo, P2 es medida por un medidor de presión MSK Baraton 623A en el que el rango de medida es de 0-100 mbars.



La figura 7 muestra el esquema general del módulo de permeación.

FIGURA 7. Esquema del módulo de permeación



## **3.6 Recolección y ordenamiento de la información**

### **3.6.1 Protocolo de manipulación de célula de permeabilidad**

Se somete el sistema a presión atmosférica por medio de la abertura de la válvula V6. Enseguida se cierra la válvula V6 y se abre la V7 para someter el sistema (célula, parte superior e inferior) al vacío durante al menos 24 horas. Entonces se reemplaza el reservorio arriba de la célula por el gas que se desea analizar por las válvulas V1 y V2. A través del regulador de presión, se establece la presión de entrada a 3 bar. Cuando el sistema (célula, tuberías y membrana) está suficientemente lleno de gas, se aísla el permeámetro del vacío por el cierre de la válvula V7 y se separa de los dos compartimientos cerrando la válvula by pass V4. Las dos válvulas neumáticas de montaje V3 y V5 permiten la alimentación de la célula con gas puro.

La adquisición de datos y la abertura de la válvula 3 se hacen simultáneamente por medio del programa computacional.

Cuando la P2 llega a 80mbars, la válvula V8 se cierra para proteger el medidor de presión MSK y la adquisición se para.

Los datos informáticos son enseguida tratados por una macro Excel con el fin de determinar los coeficientes  $Pe$  (permeabilidad) y  $D$  (difusividad)

### **3.7 Tabulación, ordenamiento y recolección de datos**

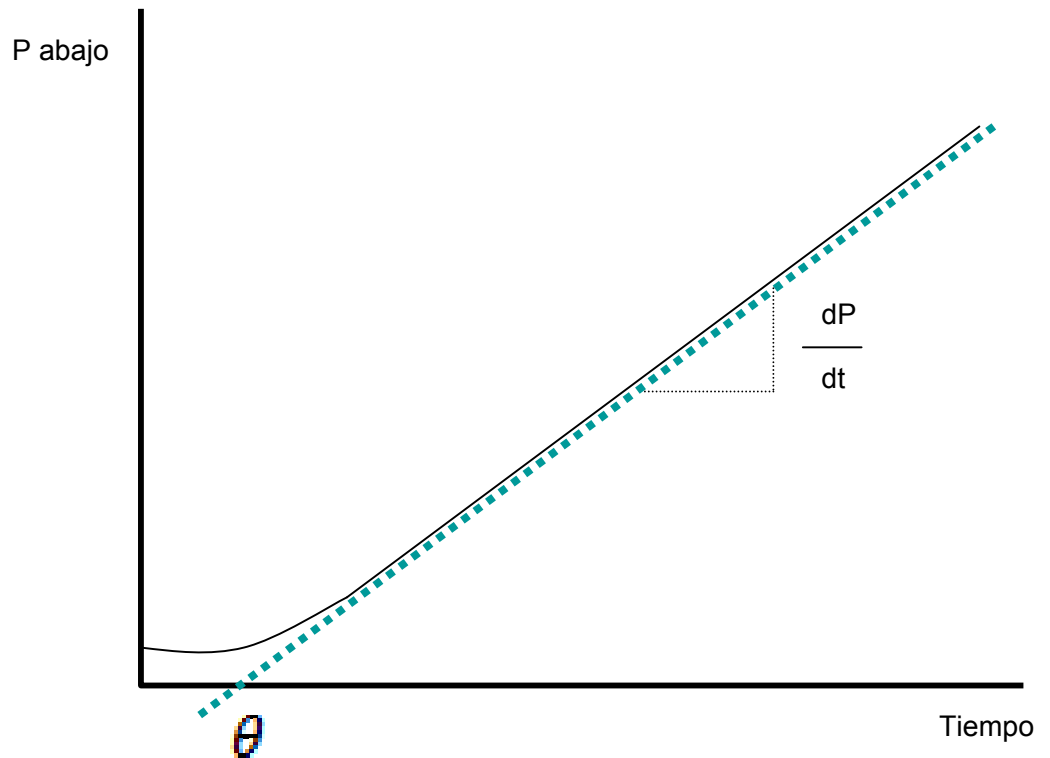
#### **3.7.1 Exploración de resultados obtenidos del procedimiento experimental**

La medida del coeficiente de permeabilidad en el permeámetro se realiza con el método de medida a volumen constante y presión variable. El método experimental utilizado es el método de “lapso de tiempo” o “time lag”.

Como se explicó anteriormente, el film estudiado se introduce en una célula de permeación plana, los dos compartimientos, arriba y abajo se someten inicialmente a vacío ( $1\text{E}-10$  Pa). En el instante  $t=0$  y después de haber aislado los dos compartimientos, se introduce instantáneamente una cantidad de gas en el compartimiento superior a una presión  $P_1$  escogida y más elevada que la presión  $P_2$  medida en el compartimiento inferior. La medida del aumento de  $P_2$  en el compartimiento inferior con respecto al tiempo proporciona una curva. Se puede observar que durante los primeros instantes se tiene una variación transitoria de la presión (“lapso de tiempo” o “*time lag*”) seguido por un régimen pseudo estacionario representado por una recta si el transporte gaseoso puede ser descrito por las leyes de Fick y si la presión superior es todo el tiempo mucho más elevada que la presión inferior.

Esta curva permite determinar por medio de la resolución analítica de la segunda ley de Fick el coeficiente de difusión durante el régimen transitorio y el coeficiente de permeabilidad cuando está el régimen pseudo estacionario.

FIGURA 8. Curva experimental de permeación



La figura anterior muestra un esquema general de la curva que se obtiene.

Esta resolución es posible si la isoterma de adsorción obedece a la ley de la disolución de Henry, es decir, si el coeficiente de permeabilidad es constante e independiente de la presión. En ese caso  $C$ , representa la cantidad de penetrante absorbido por el polímero es proporcional a la presión  $O$ :  $C=S.P$

También para un film de espesor  $e$ , de superficie  $A$ , en el que las fases superior e inferior son respectivamente las concentraciones  $C_1$  y  $C_2$ , se debe tener los límites siguientes:

Inicialmente  $C(x,0)=0$  , el film y los dos compartimientos están al vacío.  $C_1$  es constante durante la duración de la medición,  $C_2$  es mucho más pequeño que  $C_1$ . Cuando  $t=0$ ,  $X=0$ ,  $C(0,t)=C_1=S.P_1$ . Y cuando  $X=e$ ,  $C(e,y)=C_2=S.P_2$

Bajo estas condiciones, la primera ley de Fick para un film delgado tiene por solución la expresión analítica obtenida por Cranck [31] que finalmente lleva a las ecuaciones 10 y 11.

Para un gradiente de presión importante, se tiene entonces un “lapso de tiempo ( $\theta$ )”

$$\theta = \frac{e^2}{6D}$$

(Ecuación 10)

Que despejando permite calcular el coeficiente de difusión

La permeabilidad  $P_e$  del material se calcula por medio del producto  $SxD$ : La pendiente de la recta permite calcular  $P_e$

$$P_e = SD = \frac{Ve}{ARTP_1} \frac{dP_2}{dt}$$

(Ecuación 11)

En donde:

- $P_e$ , es el Coeficiente de permeabilidad (mol/m.s.Pa)
- $V$ , es el volumen de la parte inferior del aparato (m<sup>3</sup>)
- $e$ , es el espesor de la membrana
- $A$ , es la superficie de la membrana
- $R$ , la constante de los gases ideales ( 8.314 J/mol k)
- $T$ , es la temperatura (°C)
- $P_1$ , es la presión en la parte superior

Para obtener el dato en Barrer se multiplica por un factor de 3.3485E-16

El factor de separación o selectividad ideal de un film de polímero para dos gases "i" y "j" se obtiene por:

$$\alpha \left( \frac{i}{j} \right) = \frac{P_{e_i}}{P_{e_j}}$$

(Ecuación 12)

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Construcción de la membrana

Se determinó después de realizar los ensayos preliminares (ver Apéndice A), los pasos a seguir para la adición de la sal de  $\text{AgBF}_4$  al polímero a través del inflamamiento de la membrana:

1. Se recorta un círculo de 4.7 cm de diámetro de membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) 94/6, que es el tamaño que se utiliza dentro de la Célula de Permeabilidad.

FIGURA 9. Membrana de poli(óxido de etileno-co-epiclorhidrina) 94/6 en círculo de 4.7 cm de diámetro



2. Se mide el espesor de la membrana por medio de un pie de rey (Käfer) tres veces en puntos diferentes y enseguida se pesa en una balanza analítica.

FIGURA 10. Pie de rey marca Käfer utilizado para medir el espesor de la membrana



3. Se disuelve una cantidad específica de  $\text{AgBF}_4$  en un recipiente protegido de la luz solar con papel aluminio.
4. La solución se coloca en agitación magnética durante 5 minutos.
5. Sin retirar de la agitación magnética se introduce la membrana y se deja en el recipiente con la solución durante 24 horas.
6. Se retira la membrana con la ayuda de pinzas o guantes y se lava rápidamente, una vez, con agua destilada para retirar acumulaciones de sal en la superficie.



FIGURA 11. Aspecto físico de la membrana dentro de la solución

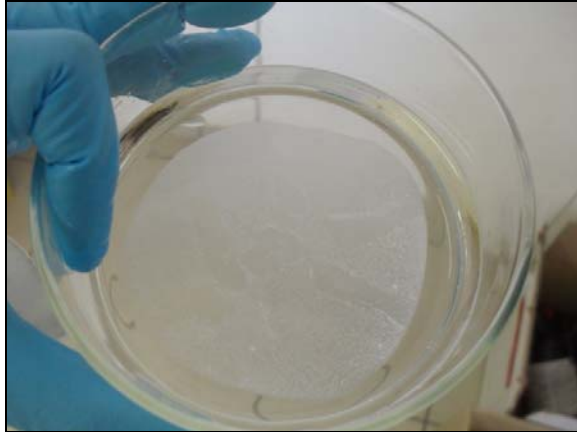
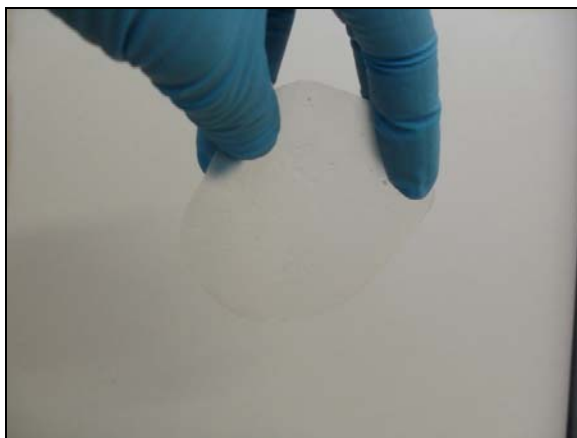
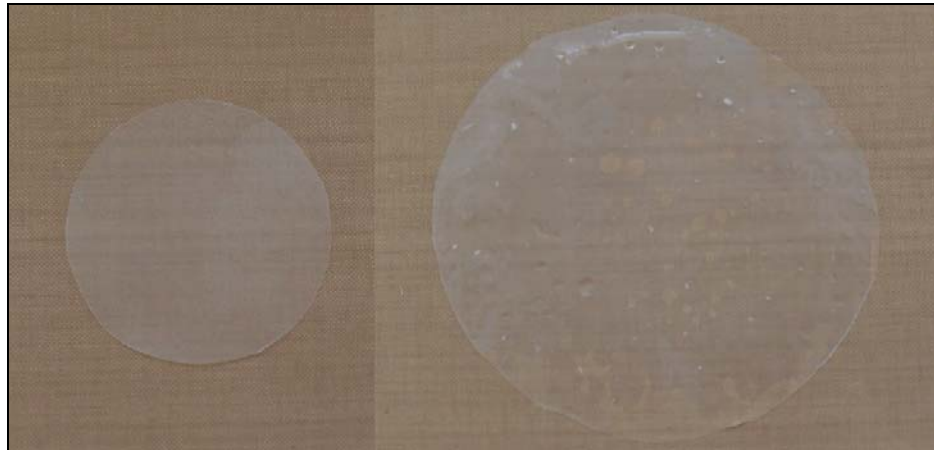


FIGURA 12. Aspecto físico de la membrana al retirarla de la solución



7. Se coloca en un desecador al vacío, con sílica gel y protegido de la luz solar durante una semana.

FIGURA 13. Diferencia en el tamaño de la membrana antes de introducirla (izquierda) y después (derecha) de sacarla de la solución



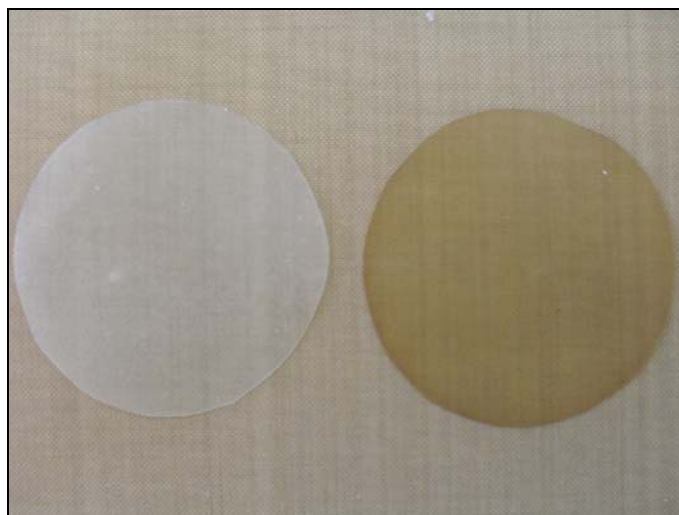
La figura anterior muestra el cambio en el volumen de la membrana al inflarse en agua. Trabajos anteriores muestran que el aumento en talla corresponde al 96% [32].

El protocolo anterior se determinó después de realizar los ensayos preliminares (ver Apéndice 1), tratando de seguir el método que proporcione el menor cambio en la coloración de la membrana. El cambio en la coloración indica un cambio químico, en este caso, el paso de los iones  $\text{Ag}^{+1}$ , retenidos en la membrana, a plata metálica  $\text{Ag}^{\circ}$ , por efecto de la luz solar o la reacción química con algún componente de la membrana con la sal.

#### 4.2 Relación entre la concentración teórica máxima y la concentración real de $\text{AgBF}_4$ en la membrana

En la Figura 12 se muestra el aspecto de una membrana después de haberse secado completamente (derecha), junto a una membrana de P(OEEP) sin haber pasado por el proceso de añadir la sal de plata (izquierda)

FIGURA 14. Comparación entre el aspecto físico de la membrana antes y después de adjuntar la sal de plata



Siguiendo el protocolo anterior se construyó tres variantes de la membrana variando la cantidad de tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ ) en la solución:

TABLA III. Espesor, masa y cantidad de  $\text{AgBF}_4$  teórico de la membrana

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Espesor (mm)	0.242	0.285	0.271
Masa (g)	0.5366	0.5515	0.5217
$\text{AgBF}_4$ en 100ml de agua (g)	2.1400	0.3343	0.1304

Fuente: elaboración propia

Los datos de la concentración de  $\text{AgBF}_4$ , después haber insertado la sal por medio del protocolo de la sección anterior, se encuentran en la Tabla 4.

La primera columna, la cantidad teórica de  $\text{AgBF}_4$ , se refiere a la cantidad disuelta en la solución acuosa en la que se sumergió la membrana durante 24 horas. Esta cantidad representa el porcentaje de sal con respecto del peso de la membrana disuelto en 100 ml de agua.

La segunda columna es el contenido teórico de plata, que representa el 55.3% en peso de la sal.

La tercera representa el porcentaje real de sal, respecto a la diferencia en peso antes y después de colocar la membrana en solución.

La cuarta representa el porcentaje real de plata, respecto a la diferencia en peso antes y después de colocar la membrana en solución.

La quinta columna es la cantidad de plata determinada por método de absorción atómica después de medir la permeabilidad de las membranas en la célula de permeabilidad.

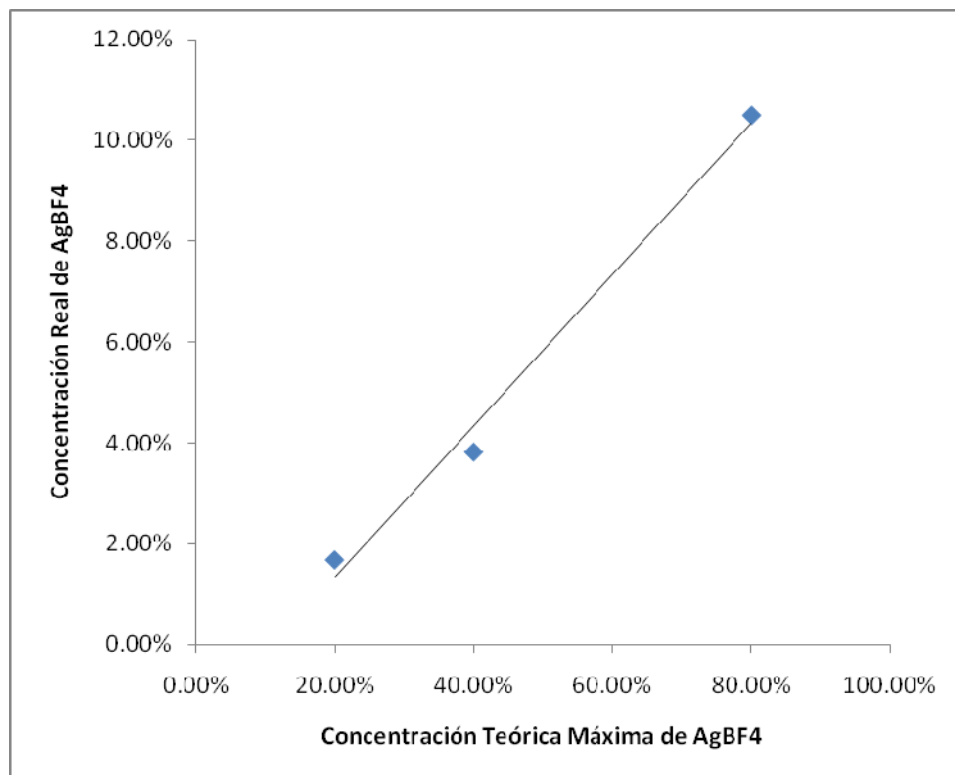
TABLA IV. Concentración teórica máxima y concentración real de  $\text{AgBF}_4$  y Ag dentro de la membrana

<b>Muestra</b>	<b>Teórica de <math>\text{AgBF}_4</math></b>	<b>Real de <math>\text{AgBF}_4</math></b>	<b>Teórica de Ag</b>	<b>Real de Ag por peso</b>
<b>1</b>	80%	10.50%	44.32%	5.82%
<b>2</b>	40%	3.82%	22.16%	2.12%
<b>3</b>	20%	1.68%	11.08%	0.89%

Fuente: elaboración propia

La gráfica siguiente representa el aumento en la concentración real de  $\text{AgBF}_4$  en la membrana, en relación con el aumento de la concentración teórica

FIGURA 15. Relación entre la concentración teórica máxima y la concentración real de  $\text{AgBF}_4$  en las muestras construidas



Se observa según la gráfica la relación lineal que existe entre el aumento en la concentración de la solución en la cual se sumerge la membrana, que es la concentración teórica máxima que podría tener la membrana, y la concentración de sal que hay finalmente dentro de ella.

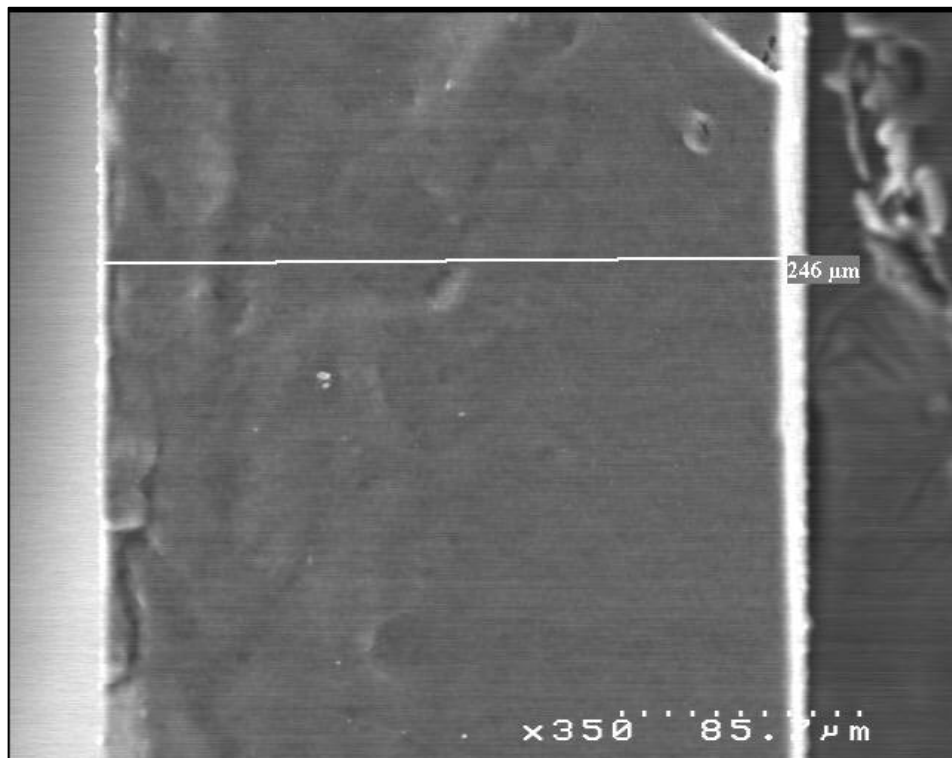
### 4.3 Características químicas y estructurales

Las características estructurales de la membrana fueron estudiadas utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El microscopio utilizado está equipado también con un equipo de Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS por su nombre en inglés, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) que permite el análisis elemental y cuantitativo de las muestras.

Se obtuvo imágenes de las tres muestras a utilizar en la Célula de Permeabilidad. La muestra 1, llamada membrana 1, se utilizó para estudiar la uniformidad en la distribución de la Plata después del inflamamiento.

#### 4.3.1 Membrana 1

FIGURA 16. Corte transversal de la membrana 1 x350



El detector EDS proporciona también un conteo aproximado de los elementos que conforman la membrana, como se puede observar en la siguiente tabla, el conteo de plata muestra que la membrana posee el 8.13% en peso en el borde y 7.94% a la mitad del corte transversal. Este es un primer indicio de que la plata está distribuida uniformemente a través de la membrana. Por peso se determinó que el porcentaje de plata es del 5.82%, dato que difiere menos del 50% con los datos obtenidos con el EDS.

TABLA V. Conteo de los elementos a través de la Membrana 1

ELEMENTO	BORDE		MITAD	
	% PESO	% MOL	% PESO	% MOL
<b>C</b>	46.34	58.56	46.82	59
<b>O</b>	35.92	34.07	35.2	33.3
<b>F</b>	5.49	4.39	6.03	4.8
<b>S</b>	1.62	0.77	1.66	0.78
<b>Cl</b>	2.49	1.07	2.36	1.01
<b>Ag</b>	<b>8.13</b>	1.14	<b>7.94</b>	1.11

Fuente: elaboración propia

Con la ayuda del detector EDS se realizó también el conteo en cinco puntos a través del corte transversal para conocer si la distribución de la plata es uniforme. Los cinco puntos se muestran en la Figura 16

La Figura 17 muestra una gráfica con el conteo de los elementos encontrados a lo largo del espesor de la membrana desde la parte izquierda hasta el extremo derecho. La segunda línea de arriba para abajo muestra la cantidad de plata vs. espesor.

FIGURA 17. Localización de los puntos en los que se realizó conteos de los elementos a lo largo del corte transversal de la membrana 1

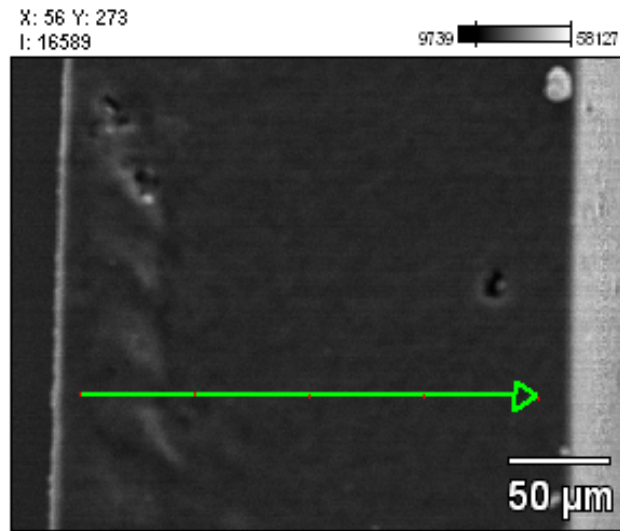
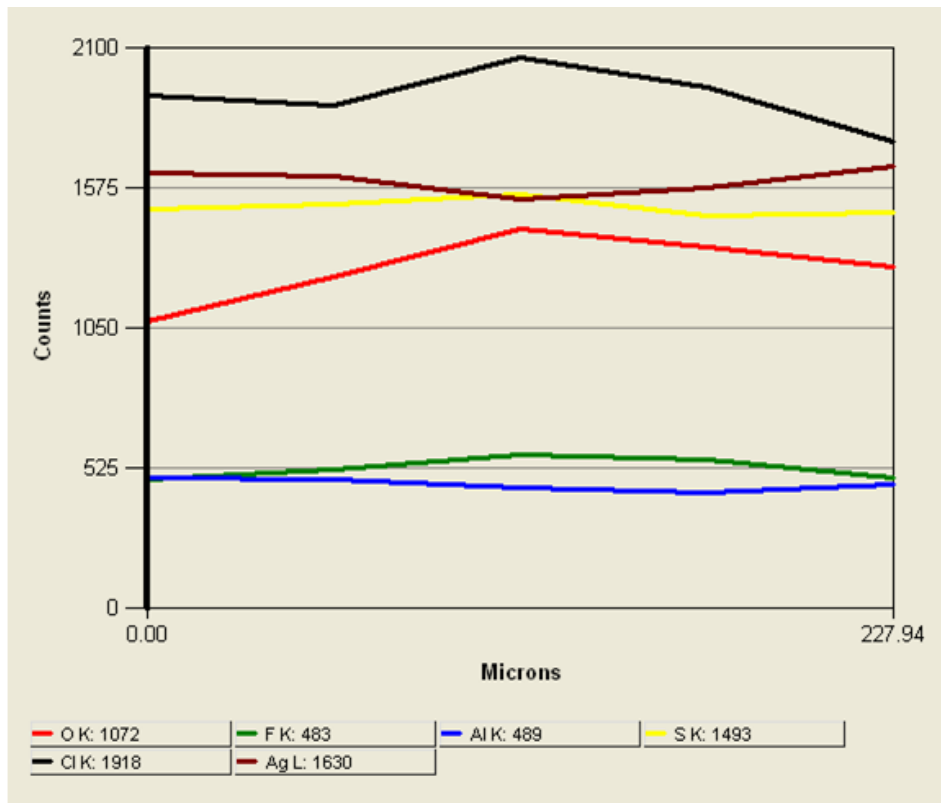


FIGURA 18: Conteo de los elementos vs. Espesor de la membrana 1



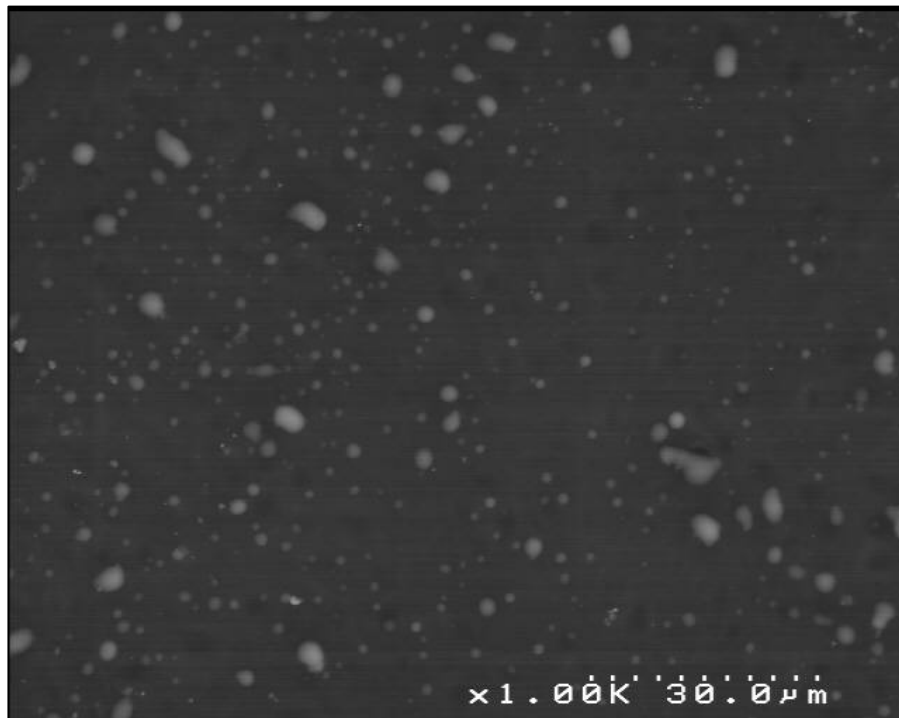


La figura anterior muestra no solo la cantidad de Plata, sino también los conteos de los otros elementos. Se necesita tomar en cuenta que los conteos son relativos y que no pueden tomarse como el número exacto de la cantidad de cada elemento en la membrana, sin embargo si representan una referencia de la cantidad real.

La segunda línea de arriba abajo muestra el conteo de plata a lo largo de la membrana, el cual se puede observar que forma una recta casi horizontal mostrando que la distribución de este elemento es bastante uniforme dentro del polímero.

Se obtuvo también una imagen de la superficie de la membrana:

FIGURA 19. Superficie de la membrana 1 x1000



Se tomó también el conteo en dos puntos de la superficie. La siguiente tabla muestra que el porcentaje en peso en el primero punto es de 6.56 y en el segundo de 6.48, lo que indica que la distribución de la plata es uniforme en la superficie así como lo era en el área transversal de la membrana.

TABLA VI. Conteo de los elementos en la superficie de la Membrana 1

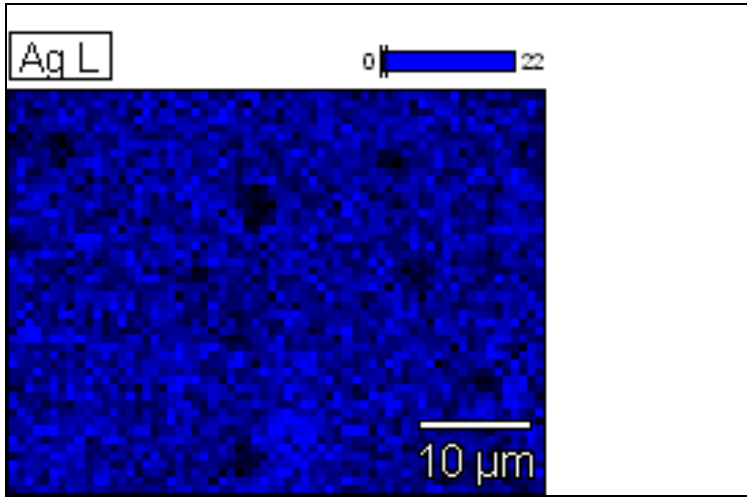
ELEMENTO	Punto 1		Punto 2	
	% PESO	% MOL	% PESO	% MOL
<b>C</b>	42.55	54.34	35.62	47.87
<b>O</b>	35.08	33.63	23.6	23.81
<b>F</b>	11.11	8.97	29.49	25.06
<b>Si</b>	0.07	0.04	0.08	0.05
<b>S</b>	2	0.96	1.91	0.96
<b>Cl</b>	2.62	1.13	2.82	1.28
<b>Ag</b>	<b>6.56</b>	0.93	<b>6.48</b>	0.97

Fuente: Elaboración propia

Los datos que proporciona esta tabla difieren en menos del 2% entre sí. Esto señala una adecuada distribución de la plata también en la superficie de la membrana.

Por último, se realizó un mapa de distribución de la plata (Figura 19). La imagen muestra la presencia de este elemento en el área seleccionada, la cual se puede observar en los puntos de color azul. De nuevo se observa que la distribución es uniforme.

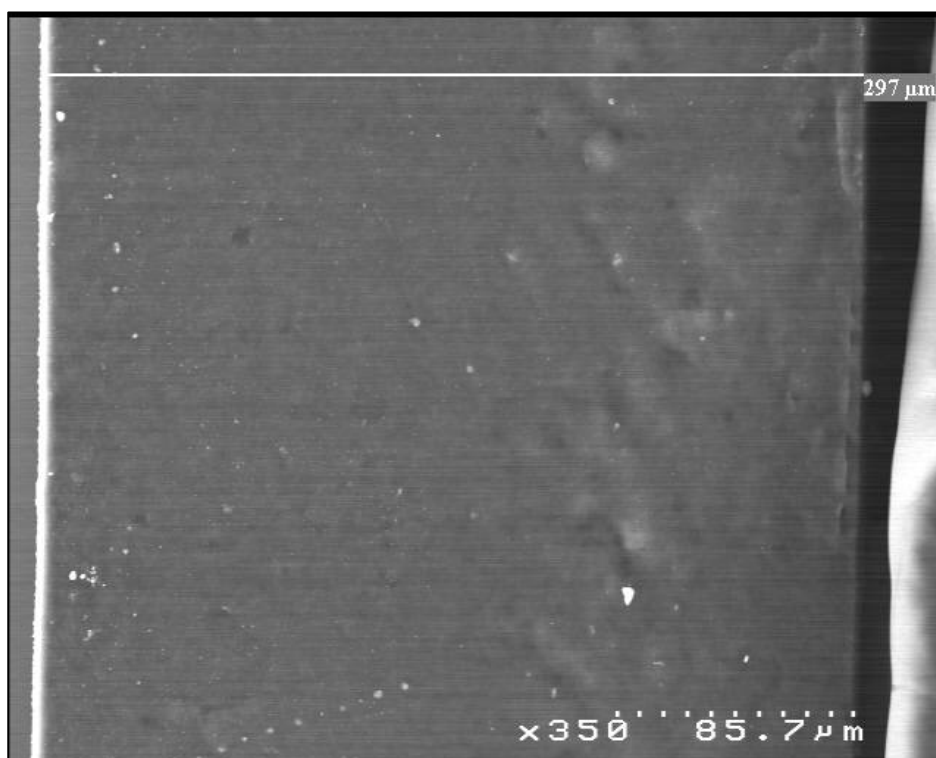
FIGURA 20. Mapa de la distribución de la plata sobre la superficie de la membrana 1



### 4.3.2 Membrana 2

Para la muestra dos, llamada membrana 2, se obtuvo una imagen del corte transversal para conocer el espesor, dato que se utiliza para los cálculos de la permeabilidad.

FIGURA 21. Corte transversal de la membrana 2 x350



Se observa que el espesor de la membrana es de 297nm.

En el conteo de los elementos, el dato obtenido de la cantidad de plata es de 2.6% en el medio y 2.02% en el borde, como lo muestra la Tabla VI. Estos datos también difieren muy poco entre sí y se acercan también al valor encontrado por la diferencia en peso antes y después agregar la plata, 2.12%, como se muestra en la Tabla IV de esta sección.

TABLA VII. Conteo de los elementos a través de la membrana 2

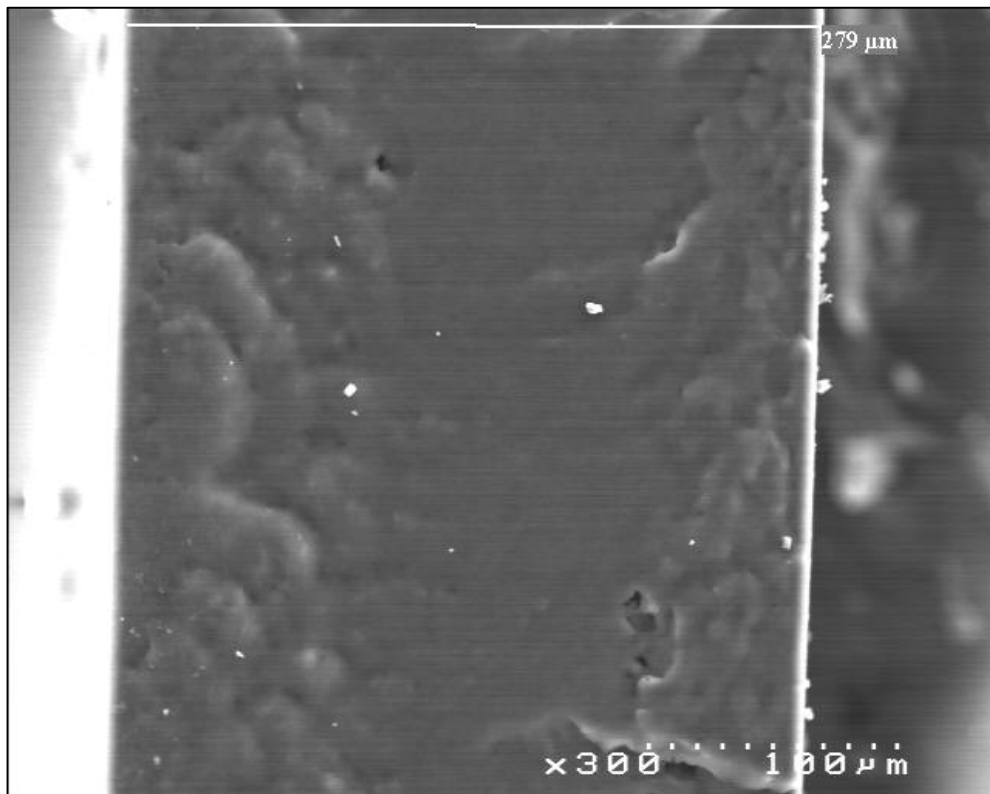
ELEMENTO	MEDIO		BORDE	
	% PESO	% MOL	% PESO	% MOL
<b>C</b>	55.75	65.69	53.95	63.32
<b>O</b>	34.28	30.33	37.82	33.32
<b>F</b>	1.69	1.26	1.58	1.17
<b>S</b>	2.67	1.18	2.07	0.91
<b>Cl</b>	3.01	1.2	2.56	1.02
<b>Ag</b>	2.6	0.34	2.02	0.26

Fuente: Elaboración propia

### 4.3.3 Membrana 3

Para la muestra 3, llamada membrana 3, se obtuvo una imagen del corte transversal para conocer el espesor, dato que se utiliza para los cálculos de la permeabilidad.

FIGURA 22. Corte transversal de la membrana 3 x350



Se observa que el espesor de la membrana es de 297nm.

En el conteo de los elementos, el dato obtenido de la cantidad de plata es de 1.05% en el medio y 0.82% en el borde, como lo muestra la Tabla VIII.

TABLA VIII. Conteo de los elementos a través de la membrana 3

ELEMENTO	BORDE		MITAD	
	% PESO	% MOL	% PESO	% MOL
<b>C</b>	54.15	62.77	55.65	64.65
<b>O</b>	40.13	34.93	37.48	32.69
<b>F</b>	0.56	0.41	0.38	0.28
<b>S</b>	1.95	0.85	2.52	1.1
<b>Cl</b>	2.39	0.94	2.91	1.15
<b>Ag</b>	<b>0.82</b>	0.11	<b>1.05</b>	0.14

Fuente: elaboración propia

El resultado muestra de nuevo que para esta membrana, la distribución de Plata es también uniforme.

## 4.4 Propiedades de transporte gaseoso

### 4.4.1 Permeabilidad a 25 °C

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos de permeabilidad de nitrógeno ( $N_2$ ), propano ( $C_3H_8$ ), propileno ( $C_3H_6$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) en la membrana y la selectividad ideal contra el propileno a 25 °C y 3 bar de presión del gas de alimentación.

TABLA IX. Permeabilidad de la membrana P(OEEP) 94/6 a 25 °C a diferentes concentraciones de  $AgBF_4$

	Contenido de sal (%peso)	Permeabilidad (Barrer)				Selectividad ideal		
		$N_2$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$O_2$	$C_3H_6/C_3H_8$	$C_3H_6/N_2$	$C_3H_6/O_2$
1	10.50%	2.3	7.3	25.4	10.2	3.5	10.9	2.5
2	3.82%	4.9	22.1	49.8	7.0	2.3	10.3	7.1
3	1.68%	6.0	24.6	90.5	6.6	3.7	15.1	13.8

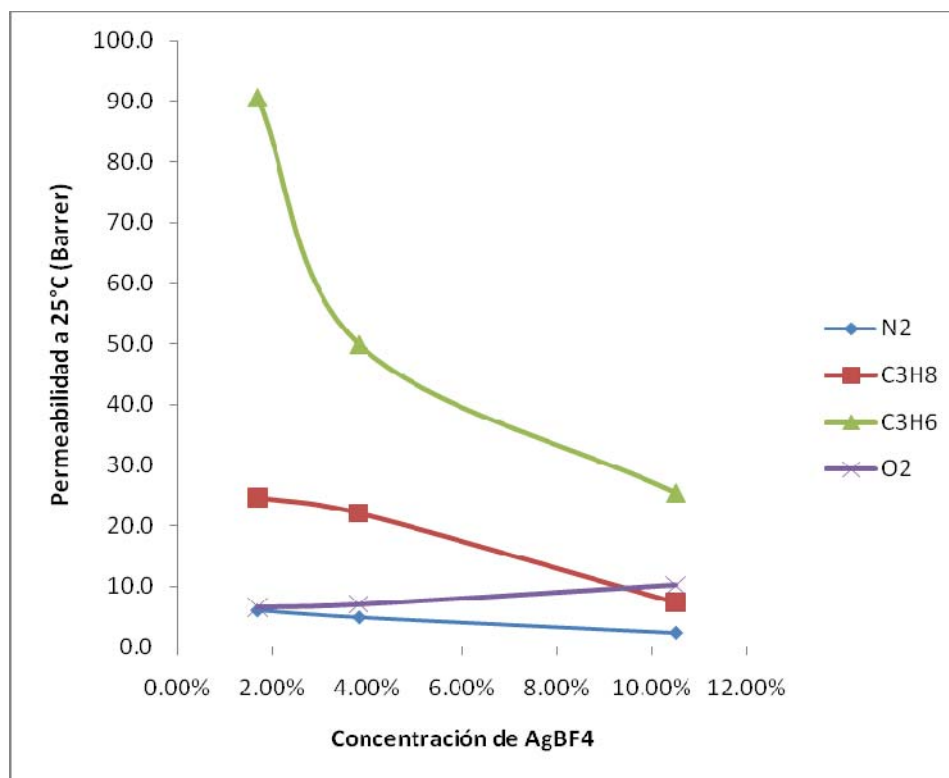
Fuente: elaboración propia

Se observa que la selectividad ante el propileno es en todos los casos, mayor a 1, parámetro que indica que la membrana es selectivamente permeable a este. De hecho, la selectividad contra el propano es mayor a dos en las tres membranas y contra el  $N_2$  es mayor a 10 también en todos los casos. Esto indica la preferencia de la membrana hacia el doble enlace del propileno.

La mayor selectividad  $C_3H_6/C_3H_8$  es de 3.7 y ocurre cuando la concentración de  $AgBF_4$  es de 1.68%. A esta concentración también la selectividad  $C_3H_6/N_2$  y  $C_3H_6/O_2$  es mayor que para las otras concentraciones, así como la permeabilidad, como se muestra en la Figura 14.



FIGURA 23. Permeabilidad vs. Concentración de AgBF<sub>4</sub> a 25 °C



La permeabilidad del propileno es bastante mayor que las de los otros gases cuando la concentración de AgBF<sub>4</sub> es baja. Se observa que decrece al aumentar la concentración de sal. Este efecto puede ser explicado por la disminución de la plastificación al aumentar el contenido de plata. Existe menos movimiento en los espacios intermoleculares por la cantidad de propileno absorbido.

La reducción de Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup> es otra de las causas de la disminución de la permeabilidad. Mientras que los iones Ag<sup>+</sup> favorecerían el paso a través de la membrana, el Ag metálico causa dificultad en el movimiento de la olefina que en vez de ser transportada

#### 4.4.2 Permeabilidad a 35 °C

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos de permeabilidad de nitrógeno (N<sub>2</sub>), Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), Propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) y Oxígeno (O<sub>2</sub>) en la membrana y la selectividad ideal contra el propileno a 35 °C y 3 bar de presión del gas de alimentación.

TABLA X. Permeabilidad de la membrana P(OEEP) 94/6 a 35 °C a diferentes concentraciones de AgBF<sub>4</sub>

Contenido de sal (%peso)		Permeabilidad				Selectividad ideal		
		N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>
1	10.50%	2.7	10.4	42.9	26.9	4.1	15.9	1.6
2	3.82%	7.7	13.4	76.7	7.3	5.7	10.0	10.6
3	1.68%	7.7	51.3	154.1	15.9	3.0	20.1	9.7

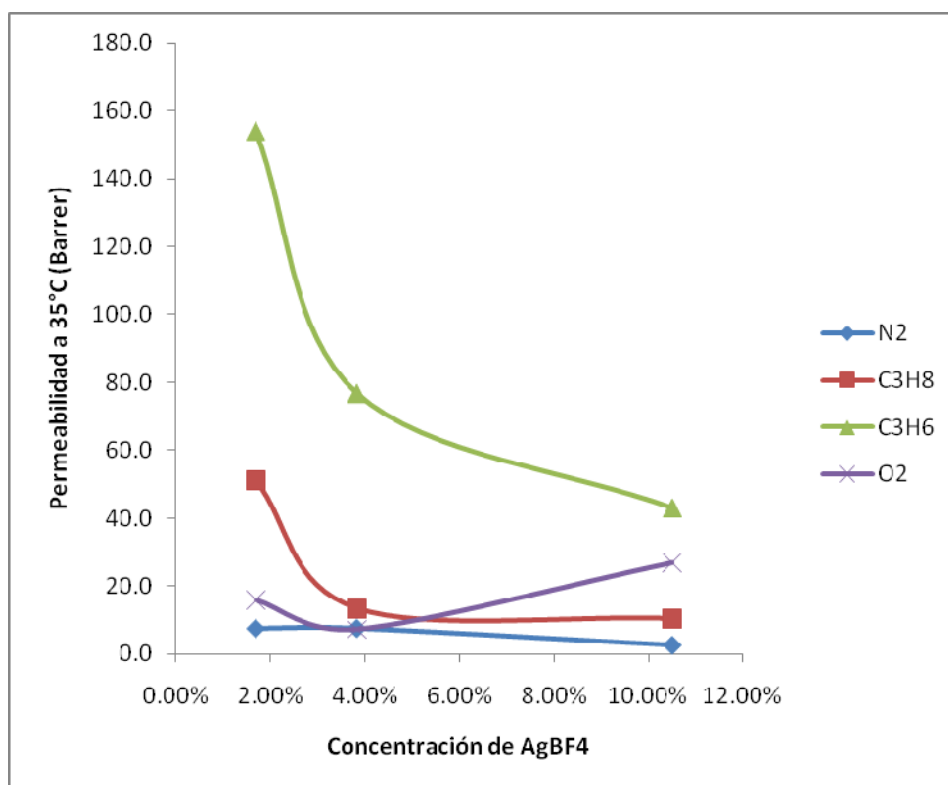
Fuente: elaboración propia

La preferencia de la membrana sobre el doble enlace se confirma de nuevo, ya que la selectividad sobre el propileno siempre es mayor a 1 al igual que cuando la permeación se realiza a 25 °C.

La mayor selectividad C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> es de 5.7 y ocurre cuando la concentración de AgBF<sub>4</sub> es de 3.82%. A esta concentración también la selectividad y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> es mayor pero no la selectividad C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>, cual alcanza el valor máximo cuando la concentración es de 1.68%, en la membrana 3.

En este caso, la permeabilidad del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> es mayor en la membrana 3 y menor para la membrana 1. Ocurre lo mismo para el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y el N<sub>2</sub>.

FIGURA 24. Permeabilidad vs. Concentración de  $\text{AgBF}_4$  a  $35\text{ }^\circ\text{C}$



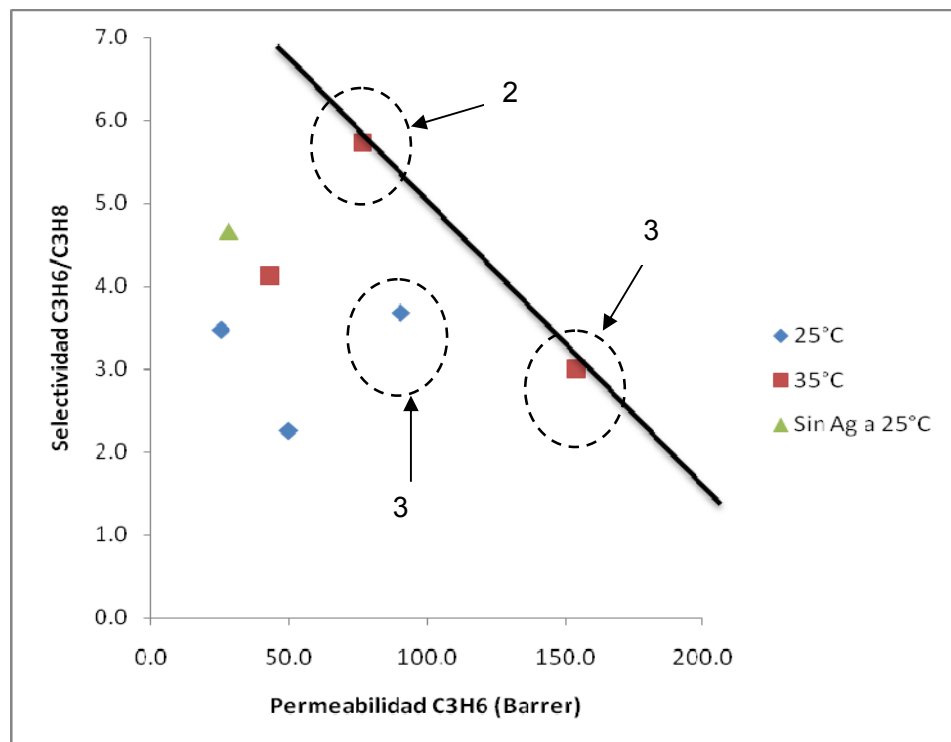
Lo que ocurre también es que las partículas de iones plata están separadas por los espacios llenos del polímero. Las moléculas de olefina deben entonces, ir en la matriz de polímero entre dos moléculas de transportador, donde la etapa de difusión es relativamente lenta.

#### 4.5 Eficacia y eficiencia del transporte facilitado

Utilizando los datos obtenidos por Affassi [15], quien obtuvo la permeabilidad de  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y los datos obtenidos en esta investigación, se realizó un gráfico mostrando la relación entre la permeabilidad

del propileno y la selectividad propileno/propano para comparar la separación en la membrana de P(OEEP) con y sin transporte facilitado de ión plata ( $\text{Ag}^+$ )

FIGURA 25. Permeabilidad de  $\text{C}_3\text{H}_6$  vs. Selectividad  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$



Una alta selectividad es una medida de la eficacia del proceso, ya que indica que efectivamente la separación cumplirá el objetivo de separar propano y propileno porque será preferente al propileno.

Una alta permeabilidad es una medida de la eficiencia del proceso, ya que entre mayor sea la permeabilidad, mayores serán los flujos de permeato bajo la membrana en un módulo de permeación determinado.

Para que un proceso de separación sea atractivo para aplicarlo a nivel industrial debe ser a la vez, eficiente y eficaz.

En la separación membranaria se necesita entonces un compromiso entre una alta selectividad y una alta permeabilidad.

En general, el aumento de la selectividad supone una disminución de la permeabilidad. Esto se cumple en el caso de la membrana de P(OEEP), como se muestra en la Figura 25. Sin embargo, existe un extremo superior que supone las mejores condiciones para la separación. Este extremo superior ocurre a 35 °C con la membrana 2 y 3 y a 25 °C con la membrana 3.

La permeabilidad-selectividad de la membrana de P(OEEP) es menor que la de los mayores datos de las membranas 2 y 3. Es por esto que se puede afirmar que el transporte facilitado de la membrana de P(OEEP) muestra ser más eficaz para la separación de propano y propileno.



## CONCLUSIONES

1. El protocolo desarrollado permite la inserción de plata dentro de la membrana de P(OEEP).
2. La relación entre la concentración teórica máxima y la concentración real de  $\text{AgBF}_4$  en la membrana es lineal.
3. La mayor selectividad  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  medida a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  es de 3.7, cuando la concentración de  $\text{AgBF}_4$  es de 3.82%.
4. La mayor permeabilidad  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  medida a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  es 90.5, cuando la concentración de  $\text{AgBF}_4$  es de 1.68%.
5. La mayor selectividad  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  medida a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  es de 5.7, cuando la concentración de  $\text{AgBF}_4$  es de 3.82%.
6. La mayor permeabilidad  $\text{C}_3\text{H}_6$  medida a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  es 154.1, cuando la concentración de  $\text{AgBF}_4$  es de 1.68%.
7. El transporte facilitado con  $\text{Ag}^+$  en la membrana de P(OEEP) muestra ser más eficiente y eficaz que el transporte sin el ión plata.





## RECOMENDACIONES

1. Medir la permeabilidad bajo las mismas condiciones a 50 °C, para conocer el efecto del aumento de la temperatura; por lo tanto, ya que se obtuvo mejores medidas de permeabilidad a 35 °C que a 25 °C, existe un indicio de que el aumento de temperatura podría dar mejores resultados.
2. Determinar experimentalmente la selectividad de la mezcla C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> por medio de la medición de la composición de mezcla de gas por cromatografía gaseosa. Esto permitirá confirmar la capacidad de la membrana de separar estos dos gases.
3. Estudiar el comportamiento de las membranas de P(OEEP) a largo plazo y la influencia del tiempo en la reducción de los iones Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup> y su influencia en la permeabilidad.
4. Determinar experimentalmente el coeficiente de solubilidad por métodos gravimétricos para poder caracterizar completamente el fenómeno de separación.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. Graham. "On the law of the diffusion of gases", **Journal of Membrane Science** (100): 17 1995
2. R. Baker. **Membrane Technology and Applications**. 2a ed. EEUU: John Wiley & Sons Ltd., 2004 p. 303
3. Azhin "A review on olefin/paraffin separation using reversible chemical complexation technology", **Journal of Industrial Engineering Chemistry** 14(5): 622-638. 2008
4. R. D. Hughes, J.A. Mahoney E.F. Steigelmann, "Olefin separation by facilitated transport membranes", Editors, **Recent Developments in Separation Science**, (9): 173. 1986
5. O.H. LeBlanc, W.J. Ward, S.L. Matson and S.G. Kimura, "Facilitated transport in ion-exchange membranes", **Journal of Membrane Science**, (6): 339. 1980
6. M. Teramoto, H. Matsuyama, T. Yamashiro, Y. Katayama, "Separation of ethylene from ethane by supported liquid membranes containing silver nitrate as a carrier", **Journal of Chemical Engineering in Japan**, (19): 419. 1986
7. M. Teramoto, H. Matsuyama, T. Yamashiro, S. Okamoto, "Separation of ethylene from ethane by a flowing liquid membrane using silver nitrate as a carrier", **Journal of Membrane Science** (45): 115. 1989
8. T. Kanno, S. Fujita, M. Kobayashi, "Enhancement of the permeabilities of ethylene and propylene gases in the Nafion Ag composite" **Journal of Chemical Society**, (1): 1854. 1989
9. O. Eriksen, E. Aksnes, I Dahl, "Facilitated transport of ethane Nafion membranes. Part I. Water swollen membranes" **Journal of Membrane Science** (85): 89-87. 1993.



10. W.S. Ho, D.C. Dalrymple, "Facilitated transport of olefins in Ag<sup>+</sup>-containing polymer membranes", **Journal of Membrane Science** (91): 23. 1994
11. B.D. Freeman, S. Sunderrajan, C.K. Hall, I. Pinnau, "Propane and propylene sorption in solid polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and silver salts", **Journal of Membrane Science** (182): 1-12 2001
12. M. Teramoto, N. Takeuchi, T. Maki, H. Matsuyama, "Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution", **Separation and Purification Technology**, (28): 117-124. 2002
13. L. Liu, X. Feng, A. Chakma "Unusual behaviour of poly (ethylene oxide)/AgBF<sub>4</sub> polymer electrolyte membranes for olefin/paraffin separation" **Separation and Purification Technology**, (38): 255-263. 2004
14. Charmette Christophe, *Membranes en poly(oxide d'ethyl)ene-co-épichlorhydrine) pour la separation du CO<sub>2</sub>. Relation structure-propriétés de transfert.* Tesis Dr. Química molecular y elaboración de sólidos. Universidad de Montpellier II 2007
15. Affassi Loubna, *Séparation du CO<sub>2</sub> dans les gaz para procédés membranaires.* Tesis MSc en Industria Química, Instituto Nacional Politécnico de Lorraine 2005
16. Safarik, D. J.; Idrige, R. B. "Olefin/Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review" **Industrial Engineering Chemical Research** (37): 2571-2581. 1998,
17. Azhin *et al. op cit* p. 625
18. I. Pinnau, B. Freeman "Formation and Modification of Polymeric Membranes" American Chemical Society, (744):1-22 2000
19. *Ibid.*, p. 25
20. *Ibid.*, p. 31
21. Baker, *op cit* p. 50



22. Z., Amjad,. ***Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications*** (New York: Van Nostrand Reinhold, 1993) p. 62
23. Ibid p. 64
24. Ibid., p. 86
25. J. Sanchez, C. Charmatte, Ph Gramain, “*Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes for carbon dioxide separation*”, ***Journal of Membrane Science***, (205): 259-263. 2002.
26. R Bruce Eldridge, “*Olefin/Paraffin Separation Tecnology: A Review*”, ***Industrial and Engineering Chemistry Research***, (32): 2208-2212. 1993
27. J. Sanchez, C. Charmatte, Ph Gramain, A. Rudatsikira, “*Gas transport properties of poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes*”, ***Journal of Membrane Science***, (230) 161-169. 2004





## BIBLIOGRAFÍA

1. Sanchez J., T. Tsotsis, ***Fundamentals of inorganic membrane science and technology***, EEUU: Elsevier, 1996. 389pp.
2. Sanchez J., T. Tsotsis, ***Reactive Membrane Separation Processes***. EEUU: Editorial Kulprathipanja, 2001. 186pp.
3. Sanchez J., T. Tsotsis, ***Catalytic Membranes and Membrane Reactors***. EEUU: Wiley VCH, 2002. 673pp.
4. Tanaka K., Taguchi, Jianqiang Hao, H. Kita, K. Okamoto, “*Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins*”, ***Journal of Membrane Science***, (121): 197-207. 1996



## APÉNDICE I: ENSAYOS PRELIMINARES DE LA CONSTRUCCIÓN DE LA MEMBRANA

Siguiendo el protocolo del Anexo I se preparó la membrana para el transporte facilitado, agregando la sal de plata antes de verter en el anillo de vidrio.

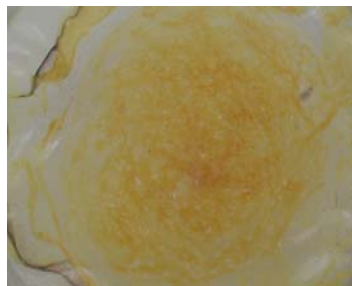
Membrana A: Variantes: adición de 1 gramo de plata disuelto en al momento de fundir la membrana en el anillo de vidrio. No se agrega ninguna cantidad de reticulante. Se deja secar durante 2 semanas

FIGURA 26. Apariencia final de la membrana A



Membrana B: Variantes: adición de 1 gramo de plata disuelto en agua al momento de fundir la membrana en el anillo de vidrio. Si se agrega reticulante como en el protocolo normal.

FIGURA 27. Apariencia final de la membrana B



Membrana C: Variantes: el polímero se disuelve en agua en lugar de disolverse en acetonitrilo. Adición de 1 gramo de plata al momento de fundir la membrana en el anillo de vidrio. No se agrega ninguna cantidad de reticulante. Se deja secar durante 2 semanas

FIGURA 28. Apariencia final de la membrana C



Se determinó que este procedimiento daba como resultado defectos en la membrana, así que se hizo nuevos ensayos para determinar el protocolo final de la sección 4.1

## APÉNDICE II: ENSAYOS PRELIMINARES DE LA PERMEABILIDAD DE LA MEMBRANA CON NITRATO DE PLATA

Siguiendo el protocolo de la sección 4.1, se realizó dos membranas sumergidas en una solución de  $\text{AgNO}_3$  a con una cantidad de sal equivalente al 1% en peso de la membrana, variando dos veces el tiempo en el que la membrana permanecía en solución.

TABLA XI. Permeabilidad P(OEEP) con nitrato de plata a 25 °C

Nombre	Tiempo	Permeabilidad a 25 °C en Barrer		
		N2	C3H8	C3H6
1APOEEP	1 semana	7.4	14.73	41.32
2APOEEP	1 hora	4.24	6.56	9.23

Para la membrana 2 APOEEP, se repite la medida de la permeabilidad a 35 °C para determinar si los resultados son interesantes

TABLA XII. Permeabilidad P(OEEP) con nitrato de plata a 25 °C

Nombre	Permeabilidad a 35 °C en Barrer			
	N2	C3H8	C3H6	O2
2APOEEP	1.85	3.65	20.20	1.20



### APÉNDICE III: ENSAYOS CON NITRATO DE PLATA

Con el fin de comprobar la funcionalidad el protocolo de la Sección 4.1 de resultados y para abrir una futura línea de investigación, se utilizó NITRATO DE PLATA ( $\text{AgNO}_3$ ) en lugar de tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ ), únicamente para analizar el comportamiento de la adición del ión a la membrana.

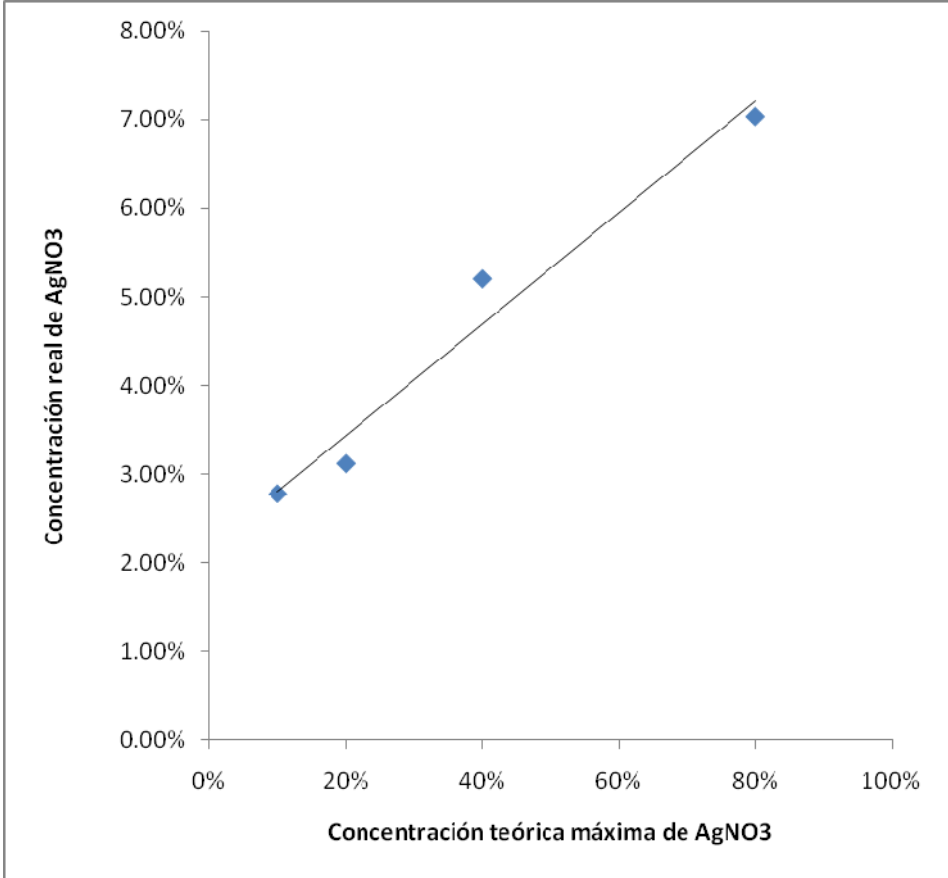
La siguiente tabla resume los resultados del porcentaje de plata en la membrana. La primera columna, la cantidad teórica de  $\text{AgBF}_4$ , se refiere a la cantidad disuelta en la solución acuosa en la que se sumergió la membrana durante 24 horas. Esta cantidad representa el porcentaje de sal con respecto del peso de la membrana disuelto en 100 ml de agua. La segunda columna es el contenido teórico de Plata, que representa el 55.3% en peso de la sal. La tercera representa el porcentaje real de sal, respecto a la diferencia en peso antes y después de colocar la membrana en solución. La cuarta representa el porcentaje real de plata, respecto a la diferencia en peso antes y después de colocar la membrana en solución.

TABLA XIII. Membrana P(OEEP) sumergida en solución de  $\text{AgNO}_3$

	Teórica de $\text{AgNO}_3$	Real de $\text{AgNO}_3$	Teórica de Ag	Real de Ag por peso
1	10.00%	2.79%	5.54%	1.77%
2	20.00%	3.13%	11.08%	1.98%
3	40.00%	5.20%	22.16%	3.31%
4	80.00%	7.04%	44.32%	4.47%

La siguiente figura muestra el aumento de la concentración real de  $\text{AgNO}_3$  en relación con el aumento de la concentración teórica en la solución en la que se sumerge la membrana.

FIGURA 29. Relación entre la concentración teórica máxima y concentración real de  $\text{AgNO}_3$  en la membrana





## **ANEXO I: PROTOCOLO DE PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-CO-EPICLORHIDRINA)**

En un frasco de vidrio cerrado, 10 g de copolímero se disuelven en 250cm<sup>3</sup> de acetonitrilo (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, SDS pureza por HPLC). El frasco se coloca en agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 semana.

Se vierte la solución en un frasco esmerilado n°2 y enseguida se concentra hasta 60ml aproximadamente en un Rotavapor (Bûchi, Rotavapor R) en frío para evitar que resten burbujas de aire en la solución.

Para reticular la solución se utiliza el compuesto 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol dipotásico (K-bismuthiol o Kbi) (Aldrich). La reacción de reticulación es rápida pero se forman cristales de cloruro de potasio como productos que son eliminados con enjuagues de agua destilada

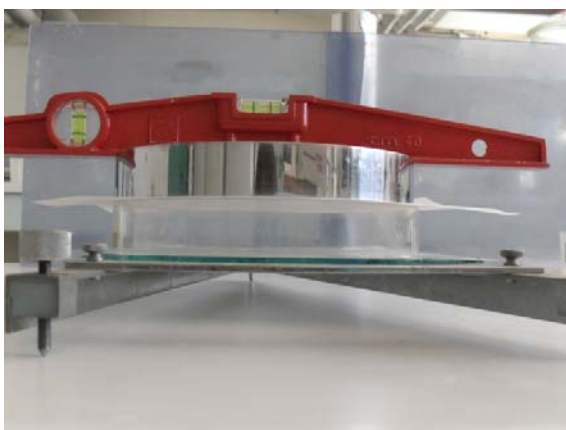
La cantidad de Kbi necesaria para sustituir los átomos de cloro es disuelta en 15ml de metanol (CH<sub>3</sub>OH) y de 2 a 3 ml de agua para lograr una solubilización completa. Se le llama phr: cantidad de masa de reticulante utilizada por cada 100g de copolímero.

Esta solución se coloca en un baño de ultrasonidos para desintegrar los fragmentos más grandes de Kbi. Esta solución es enseguida vertida en la solución de copolímero y homogenizada lentamente por agitación

Protegido del polvo y del aire, la solución se cuela rápidamente en anillos de vidrio sobre un soporte compuesto de un film siliconado y de un anillo metálico, todo puesto sobre una placa nivelada.

El dispositivo se cubre con papel filtro para retardar la evaporación y así limitar la formación de burbujas de aire. El armazón utilizado se muestra en la siguiente figura

FIGURA 30. Montaje utilizado para hacer la membrana P(OEEP)



Una o dos semanas después, ya que la evaporación de solvente se ha completado, las membranas se enjuagan con agua destilada para eliminar los cristales de KCl formados. Con el fin de eliminar los choques osmóticos que pudieran degradar las cadenas de polímeros, se comienza a hacer el enjuague en etanol y se va aumentando progresivamente la cantidad de agua.

Esta etapa de enjuague permite igualmente extraer de la membrana reticulada los compuestos que no han reaccionado y los productos de la degradación eventual del copolímero. El polímero preparado es enseguida conservado en un desecador al vacío en presencia de sílica gel a temperatura ambiente y protegido de la luz