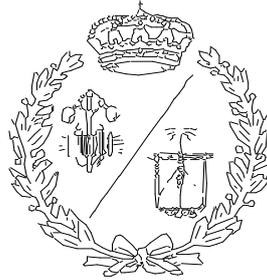


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Carrera

**Desarrollo de nuevas membranas de
transporte facilitado compuestas de
polímero-líquido iónico para la separación
propano/propileno**

**(Development of novel Polymer-Ionic liquid
facilitated transport membranes for
propane/propylene separation)**

Para acceder al Título de

INGENIERO QUIMICO

Autor: Juan Martínez Peñalver

Julio-2013

Agradecimientos

Quisiera aprovechar estas líneas para mostrar mi agradecimiento a las personas que han hecho posible la realización de este proyecto, con el que culmino mis estudios universitarios y pongo fin a esta etapa de mi vida:

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Alfredo Ortiz por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo de fin de carrera y mostrarme su confianza durante todo este año.

Mil gracias a Marcos Fallanza que siempre ha estado ahí resolviendo todas mis dudas y ayudándome a solventar cualquier problema. Por saber dirigir todo este trabajo con infinita paciencia y constante apoyo y tratarme como un compañero más desde el primer día, involucrándome de lleno en el día a día del departamento.

Por supuesto, agradecer a mis padres, Quique y Bego, por estar siempre ahí, exigiendo cuando me relajo más de la cuenta, ayudando cuando necesito ayuda, dando ánimo en los malos momentos y mostrando todo su cariño cada día. Gracias por toda la confianza depositada en mí y por hacer de mí la persona que soy hoy, nada de esto hubiese sido posible sin su completa dedicación y apoyo.

Además, quiero dar las gracias a mis hermanos, Borja y Pablo, compañeros y amigos desde el principio a quienes admiro y aprecio. De sus fallos y aciertos he aprendido siempre como si fuesen míos y sé que siempre estarán ahí.

Por último, quiero expresar mi completa gratitud a Rebeca. A su lado todo es más fácil, solo con una sonrisa hace que me olvide de todos los problemas. Por convertirse en parte fundamental de mi vida y ser la mejor compañía posible tanto en los malos como en los buenos momentos. ¡Muchas Gracias!

Muchas gracias a todos de nuevo:

Juan

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. IMPORTANCIA DE LAS OLEFINAS LIGERAS EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA.....	6
1.2. PRODUCCIÓN DE OLEFINAS.....	11
1.2.1. Mezclas olefina/parafina.....	16
1.3. PROCESOS DE SEPARACIÓN ACTUALES	17
1.4. PROCESOS ALTERNATIVOS DE SEPARACIÓN	19
1.4.1. Reacción de complejación de olefinas con cationes metálicos.....	22
1.5. SEPARACIÓN DE MEZCLAS PROPANO/PROPILENO MEDIANTE TRANSPORTE FACILITADO A TRAVES DE MEMBRANAS. ..	24
1.5.1. Transporte Facilitado en membranas.....	24
1.5.2. Líquidos Iónicos como medio de reacción.....	25
1.5.3. Membranas poliméricas densas.....	27
1.5.4. Membranas líquidas soportadas.	28
1.5.5. Membranas poliméricas con líquido iónico.....	29
1.6. ANTECEDENTES	31
1.7. OBJETIVOS.....	32
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
2.1. REACTIVOS.....	34
2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL	35
2.2.1. Síntesis de membranas.....	35
2.2.1. Caracterización de las membranas.	37
2.2.2. Equipo para estudios de permeación	41
2.3. SECUENCIA EXPERIMENTAL	49
2.3.1. Experimentos de caracterización.....	50
2.3.2. Experimentos de permeación.	50
2.4. DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO TIPO.....	53
2.5. METODOS DE ANALISIS. CROMATOGRAFÍA DE GASES	57
2.5.1. Fundamento de la cromatografía de gases.....	57
2.5.2. Identificación cromatográfica de los compuestos.....	58
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
3.1. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS	60
3.1.1. Ensayos de tracción (E.T.).....	60
3.1.2. Microscopia de luz polarizada (PLM)	63

3.1.3.	Termogravimetría (TG)	64
3.1.4.	Microscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	66
3.2.	PERMEACIÓN DE GASES.....	68
3.2.1.	Influencia de la composición de membrana.....	68
3.2.2.	Efecto del caudal de gas de arrastre.....	70
3.2.3.	Estabilidad en el tiempo.....	72
3.2.4.	Efecto de la presión	74
3.2.5.	Influencia de la temperatura y la concentración de plata.....	75
3.2.6.	Comparación con otras membranas.....	76
4.	CONCLUSIONES	77
5.	BIBLIOGRAFIA	80

1

INTRODUCCIÓN

1.1. IMPORTANCIA DE LAS OLEFINAS LIGERAS EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA.

Las olefinas ligeras juegan un papel vital en la industria química y del petróleo debido a su uso como materias primas para gran variedad de productos. Se conoce como olefina a un tipo de hidrocarburos que están constituidos por una cadena de varios átomos de carbono en la que aparece un doble enlace. En la **Figura 1.1** se muestra la estructura del propileno, olefina de tres átomos de carbono que junto al etileno es una de las olefinas de mayor importancia industrial.

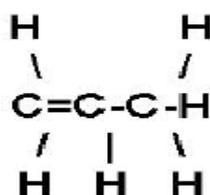


Figura 1.1. Estructura del propileno [1]

Estos hidrocarburos se utilizan en la fabricación de polímeros como polietileno, polipropileno o estireno entre otros, a partir de los cuales se producen muchos objetos que forman parte de nuestra vida cotidiana. Además de intervenir en los procesos de producción de plásticos, las olefinas ligeras son materia prima en la producción de otros productos como el caucho sintético, el acrilonitrilo o el glicol y otros materiales con distintas aplicaciones en diferentes sectores.

A partir del petróleo y el gas natural se obtienen distintos productos base. Estos intervendrán como materias primas en la elaboración de productos intermedios o de segunda generación. Es mediante los productos intermedios que se fabrican los productos de consumo, que como ya sabemos, tienen una variedad y diversidad muy amplia. Los principales productos base o de primera generación son los compuesto aromáticos y las olefinas.

Los Hidrocarburos Aromáticos tienen diferentes usos a nivel industrial, entre ellos destacan la síntesis de plásticos y diversos materiales sintéticos, la elaboración de explosivos, pinturas, pigmentos además de algunos medicamentos. Los aromáticos más relevantes son el Benceno, el Tolueno y el Xileno con unas producciones en el año 2007 de 38, 36 y 33 millones métricos de toneladas (mm MTA) respectivamente [2].

Las olefinas ligeras, son los productos petroquímicos con mayor volumen de producción. El etileno, con una producción de 123,3 mm MTA en 2010 es la olefina con mayor relevancia industrial actualmente seguida por el propileno con 74,9 mm MTA en ese mismo año.

Las previsiones de mercado para los próximos años pronostican que habrá un aumento en la demanda de etileno y propileno con un crecimiento anual del 3,5% y 4,3% respectivamente [3]. En la **Figura 1.2** se ve como ha variado la demanda de propileno entre el año 2001 y 2009 y cómo se espera que lo haga en un futuro cercano.

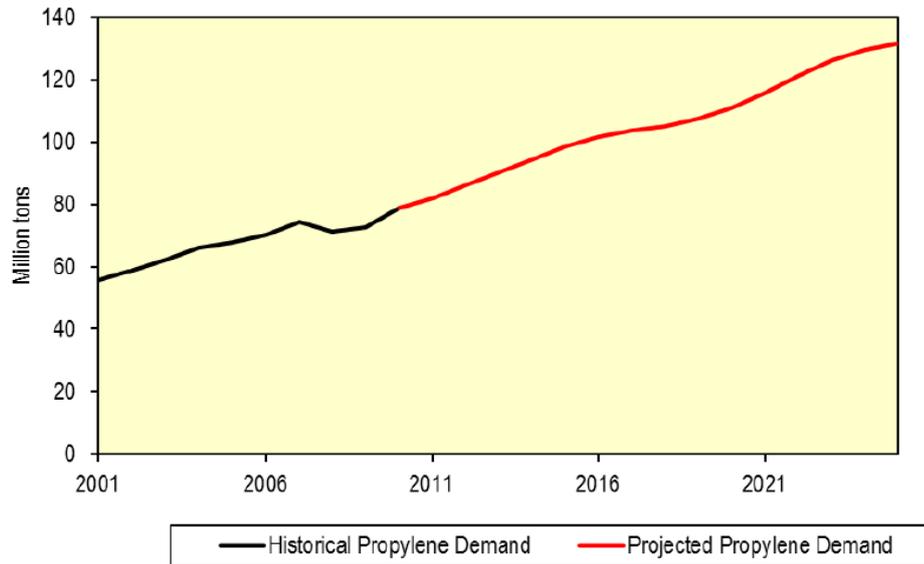


Figura 1.2. Demanda Global de propileno. [4]

El escalón que se puede observar en la **Figura 1.2** hacia el año 2009 se debe a la crisis económica que han sufrido Europa y Norte América en los últimos años. El hecho de que pese a esto la demanda de propileno siga creciendo, se debe, en gran medida, a la evolución de países asiáticos en vías de desarrollo, que cada año consumen más cantidad de plásticos y derivados petroquímicos. El crecimiento en la demanda de propileno en este continente será seguramente mayor que en el resto del planeta, en torno a un 6% [5].

Comparando estos valores con los pronosticados para el etileno, se espera que la demanda de propileno crezca un 0,5% más cada año que la de etileno. Esto significa que las demandas de ambas olefinas se irán igualando, de modo que para el año 2015 el 40% de la demanda de olefinas sea de propileno [6].

La razón de que el propileno se demande cada vez más es que en los últimos años la demanda de todos sus derivados ha aumentado de forma progresiva, además la tendencia es a que lo seguirá haciendo en un futuro cercano. En lo que se refiere a los derivados del propileno, como se puede observar en la **Figura 1.3**, alrededor del 63%, se emplea en la producción de polipropileno, mientras que el resto de la producción global de propileno se reparte de distinta manera en los diversos derivados. [4].

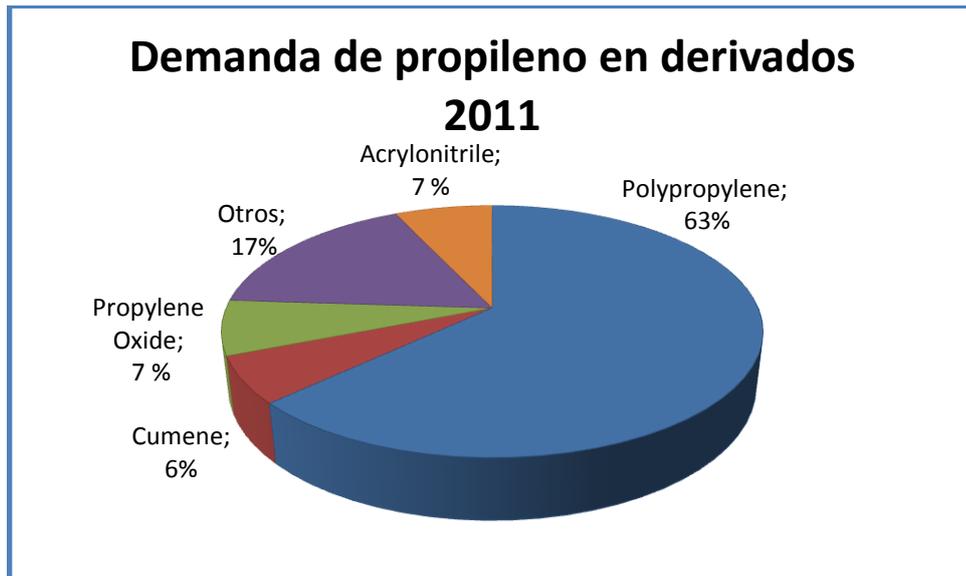


Figura 1.3. Demanda global de propileno en derivados. 2011

Las principales aplicaciones de los derivados del propileno residen en la industria de disolventes, pinturas y fibras sintéticas. A continuación se presenta una breve descripción de los principales derivados del propileno y sus aplicaciones:

- ***Polipropileno:*** Polímero formado por varias unidades de propileno. Es un plástico muy duro y resistente, es opaco y con gran resistencia al calor. Pese a tener densidad baja es resistente a los golpes. La amplia gama de propiedades del propileno lo hace adecuado para una gran variabilidad de aplicaciones en diferentes sectores, es por esto y por sus ventajas económicas frente a otros materiales, que la demanda del polipropileno es tan elevada. Entre los usos más destacados de este polímero están los envases para algunos alimentos, carcasas de electrodomésticos, piezas en automóviles o fibras sintéticas.
- ***Acrilonitrilo:*** Es un líquido sintético, incoloro y de olor intenso que puede disolverse en agua y se evapora rápidamente. Se utiliza en la producción de otras sustancias como plásticos, goma sintética y fibras acrílicas, estas últimas de gran importancia en la industria textil.
- ***Cumeno:*** Se obtiene por alquilación del benceno con propileno. Se utiliza en la producción de fenol y acetona, y también como diluyente de pinturas, lacas y esmaltes. Es importante su uso en la mejora del octanaje de las gasolinas.
- ***Óxido de propileno:*** Importante producto intermedio que interviene en la producción de varios materiales. Los polioles de poliéteres consumen alrededor del 60-70% del óxido de propileno. Otros materiales producidos

a partir de él son glicoles de propileno, con un consumo de óxido del 20%, éteres de propilenglicol y compuestos propoxilados en menor medida.

- Ácidos acrílicos: El ácido acrílico se usa como intermediario en la producción de acrilatos. Los polímeros del ácido y sus sales sódicas se utilizan como floculantes y dispersantes. Las sales de sodio tienen importancia industrial.
- Isopropanol: Producto que se utiliza en la fabricación de ésteres, plastificantes o aminas entre otros. Destacan las pinturas, lacas, principios activos de aroma y sabor o productos del hogar y cuidado personal entre sus principales aplicaciones.

Actualmente, la mayor parte del propileno proviene principalmente de dos fuentes: subproducto del craqueo al vapor en plantas de etileno y del craqueo catalítico fluido (FCC) en refinerías. Otras vías para la obtención de propileno son la deshidrogenación de propano y la metátesis de etileno y butileno. En la **Figura 1.4** se muestra un esquema de la cantidad de propileno producida por cada tecnología.

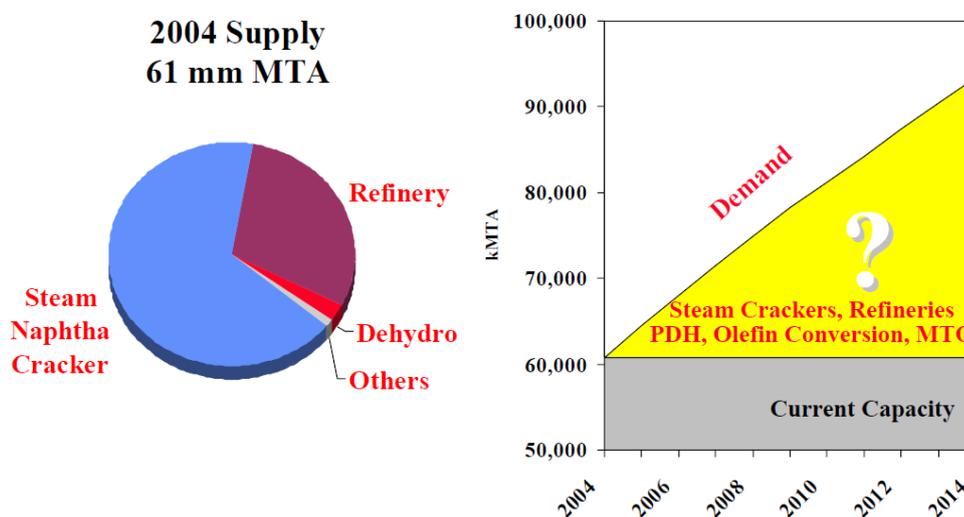


Figura 1.4. Oferta y demanda de propileno 2004. [7]

En el craqueo térmico al vapor, el propileno es un sub-producto en el proceso de obtención de etileno, estando limitado el aumento de la producción de propileno. De tal manera que el aumento en la capacidad mundial de propileno se lleva a cabo por parte de las unidades FCCs de las refinerías en las que se optimizan las condiciones de operación y los catalizadores con el fin de obtener mayores cantidades de propileno.

Sin embargo el bajo incremento de la demanda de gasolina en algunas zonas limita la producción de olefinas por esta vía. Esto unido al gran incremento de la demanda de propileno hace que se abra una brecha entre la demanda de propileno y la capacidad que la industria es capaz de ofertar.

1.2. PRODUCCIÓN DE OLEFINAS

Como ya se ha comentado anteriormente, la mayor parte del propileno se produce mediante craqueo térmico y unidades FCC. A parte de estas dos principales vías, existen otras alternativas. En la **Figura 1.5** se presenta un esquema de las principales rutas para la producción de olefinas. La transformación de metanol, la deshidrogenación de propano o la propia conversión de olefinas son las alternativas actuales a los dos grandes procesos de producción de propileno. El camino que se llevará a cabo para obtener el propileno dependerá del producto de partida, gas natural o crudo de petróleo.

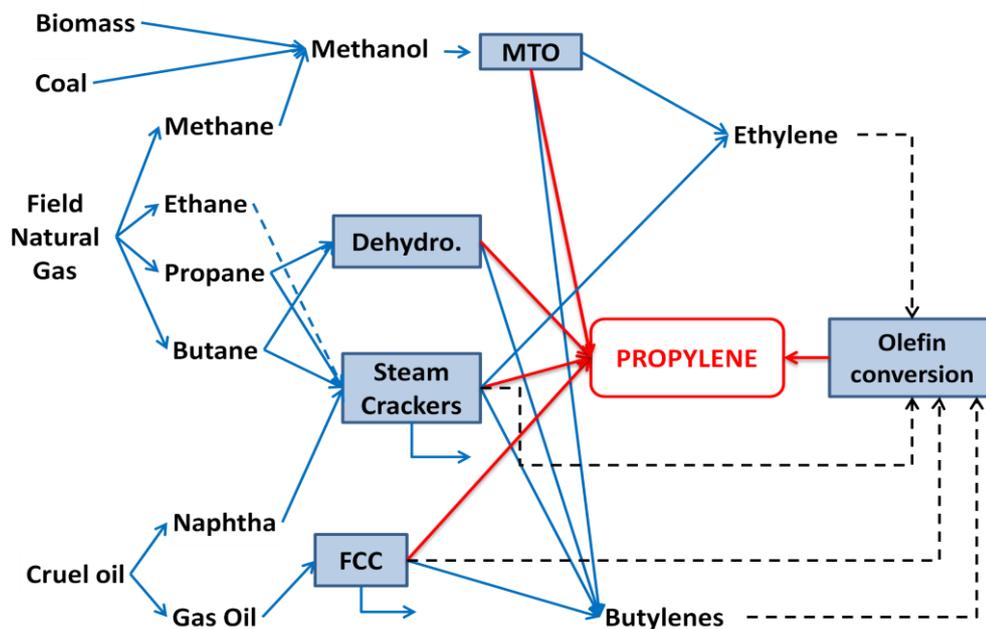


Figura 1.5. Modos de producción de olefinas. (Modificada de [8])

A continuación se presenta una breve descripción de las principales vías para la fabricación de propileno y sus características más destacadas [6,8]:

Craqueo térmico al vapor. “Steam Craking”:

Actualmente, la mayor parte del propileno (68%) para usos petroquímicos se produce mediante procesos de craqueo térmico al vapor como co-producto en la producción de etileno. El aumento en la oferta de propileno por medio de esta fuente está limitado debido al crecimiento, relativamente más lento, de la demanda de etileno. Además de esta razón, el craqueo de fracciones ligeras del petróleo no favorece la formación de propileno.

La reacción de craqueo consiste en la ruptura de enlaces de las cadenas de carbono, por lo que será necesario un gran aporte de energía para conducir la reacción a la producción de olefinas. Dicho proceso es altamente endotérmico, por

lo que se verá favorecido a bajas presiones. Se usa vapor a altas temperaturas para reducir la presión parcial de los hidrocarburos reaccionantes. Con esto también se consigue disminuir los depósitos de carbono que se forman mediante pirolisis a altas temperaturas.

Un reactor tipo de este proceso consiste en varios hornos de pirolisis en los que la alimentación es craqueada en presencia de vapor. Los gases producidos son tratados con el objetivo de eliminar metano, hidrogeno y acetileno.

Posteriormente el etileno se separa en un fraccionador, donde como producto de cola se obtienen, después de un tratamiento para su recuperación, el propileno y otras olefinas ligeras.

Craqueo catalítico fluido. “Fluid Catalytic Cracking”:

Las unidades FCC son hoy en día la segunda mayor fuente de propileno, con un 29% de la capacidad total. A pesar de que en las refinerías el propileno se obtenga como subproducto en la producción de gasolina, se puede maximizar la producción de propileno optimizando las distintas variables de operación. Esta vía es una de las principales soluciones para aumentar la capacidad de propileno y hacer frente a la creciente demanda.

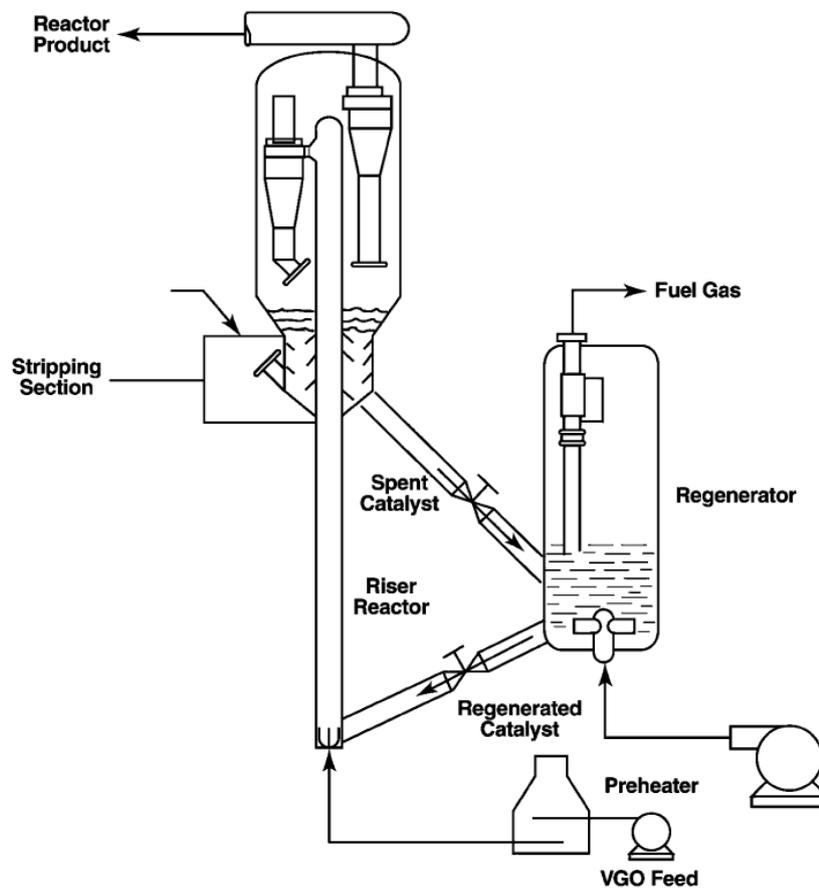


Figura 1.6. Diagrama de flujo de un proceso FCC [6]

En la **Figura 1.6** se muestra un esquema de un proceso mediante unidades FCC. Las principales partes del proceso son el reactor de lecho fluidizado, el stripper, el fraccionador y el regenerador.

Mejorar la transmisión de calor y favorecer la actividad del catalizador son las principales razones por las que se usa un reactor con lecho fluidizado, en el cual además se puede regenerar el catalizador con el proceso en continuo con una etapa de regeneración.

En este proceso se suele obtener el propileno con grandes cantidades de propano diluido, siendo necesaria una etapa para la recuperación del propileno, PRU, que será explicada con más detalle en apartados posteriores.

Deshidrogenación de propano:

La deshidrogenación de propano es un proceso altamente endotérmico. Son necesarias altas temperaturas y bajas presiones relativas para conseguir una conversión de propano razonable. La reacción está limitada por el equilibrio y la cantidad de olefina en el efluente del reactor depende de las condiciones de salida del reactor. La máxima temperatura de operación que se puede alcanzar es la temperatura de craqueo térmico, convirtiéndose la presión en la variable que dominará el proceso.



Reacciones secundarias que ocurren simultáneamente a la reacción principal causan la formación de algunos hidrocarburos, pesados y ligeros, que son depositados en pequeñas cantidades en forma de coque en el catalizador. Se usan dos sistemas de catálisis basados en cromo y platino dentro de un rango de temperaturas entre los 500 y los 650°C. La formación de coque, que provoca la rápida desactivación del catalizador, es uno de los principales problemas de operación.

En la **Tabla 1.1** [6] se muestran varios de los procesos comerciales desarrollados para la deshidrogenación catalítica de propano. La mayoría de las plantas usan UOP's Oleflex con lecho fluidizado en continuo.

Tabla 1.1. *Propiedades de distintos procesos de deshidrogenación de propano.*

Process	Licensor	Reactor type	Catalyst	Reaction conditions
Catofin	Lummus-Houdry	Fixed bed	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	560–620°C, > 0.5 atm
FBD-3	Snamprogetti-Yarsintez	Fluidized bed	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	540–590°C, 1 atm
Oleflex	UOP	Moving bed	Pt/Al ₂ O ₃	550–650°C, > 1 atm
PDH	Linde-BASF-Statoil	Fixed bed	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	590°C, > 1 atm
STAR	Krupp Uhde	Fixed bed	Pt/Sn/Zn/Al ₂ O ₃	500°C, 3.5 atm

En un proceso con reactores de lecho fijo, deben usarse al menos dos reactores de forma que el catalizador de un reactor pueda ser regenerado sin parar el proceso. La ventaja que se obtiene al trabajar con un lecho fluidizado es que el catalizador puede ser continuamente extraído del reactor y tratado en una unidad de regeneración externa.

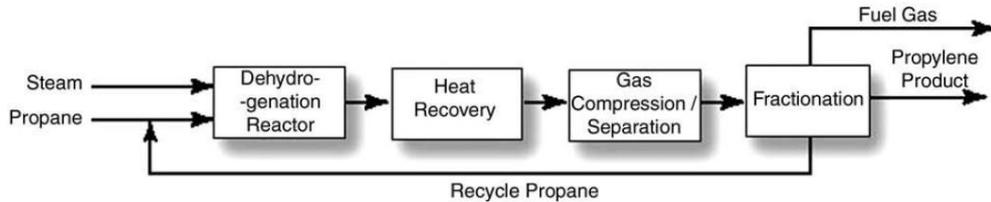


Figura 1. 7. Diagrama de flujo del proceso de deshidrogenación catalítica de propano [6].

Transformación de Metanol:

Debido a que la demanda de olefinas es mucho mayor que la de metanol la conversión en olefinas podría suponer una nueva salida para las grandes cantidades de metanol con bajo coste existentes. El proceso produce una mezcla de etileno y propileno, donde la relación de ambos gases dependerá de las condiciones de operación.

UOP/HYDRO MTO Process

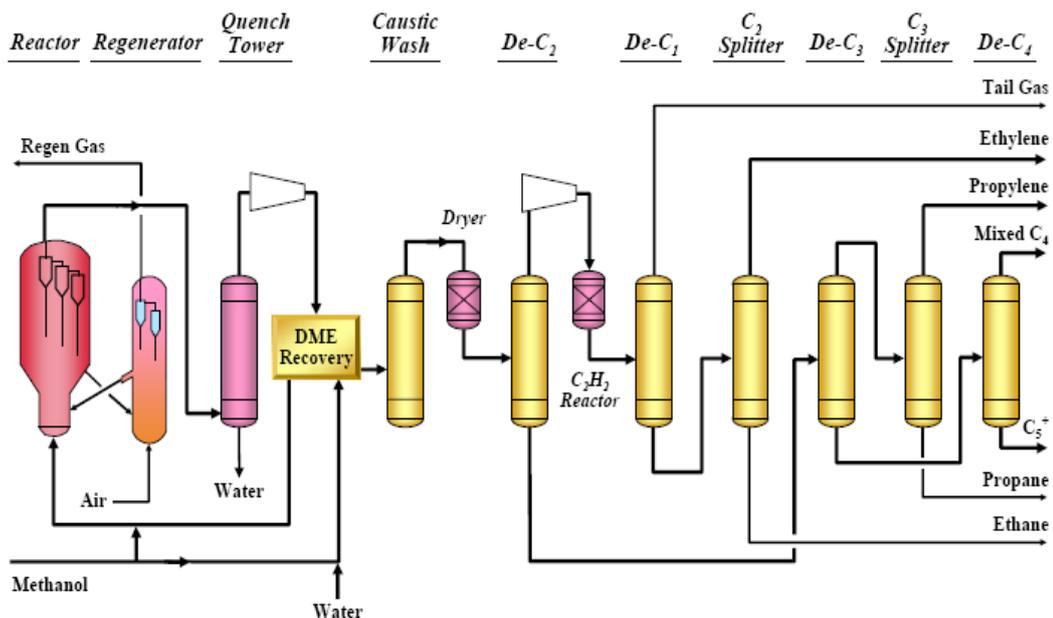


Figura 1.8. Proceso MTO de UOP/HYDRO [8]

Existen dos procesos para la producción de propileno partiendo del metanol. El primero es “Metanol para olefinas” o MTO (Methanol to olefins) desarrollado por UOP/Hydro. El segundo es el llamado “Metanol para propileno” o MTP creado por Lurgi. Ambos procesos comienzan por convertir gas natural en metanol que posteriormente será convertido en las olefinas ligeras [6].

Conversión de olefinas

Básicamente consiste en producir olefinas a partir de otras olefinas. Las materias primas empleadas en la fabricación de propileno por esta vía son butileno y etileno. Existen dos tecnologías de conversión de olefinas: la *metátesis* y el *craqueo de olefinas*.

La *metátesis* de olefinas es una reacción para la obtención de propileno partiendo de etileno y butileno mediante el uso de metales de transición como catalizadores. Es una reacción en la que los enlaces dobles de carbono cambian de posición con otros átomos. Los nuevos enlaces dobles carbono-carbono pueden ser formados en temperaturas cercanas a la temperatura ambiente e incluso en medio acuoso. En la **Figura 1.9** se muestra un diagrama de flujo para este proceso.

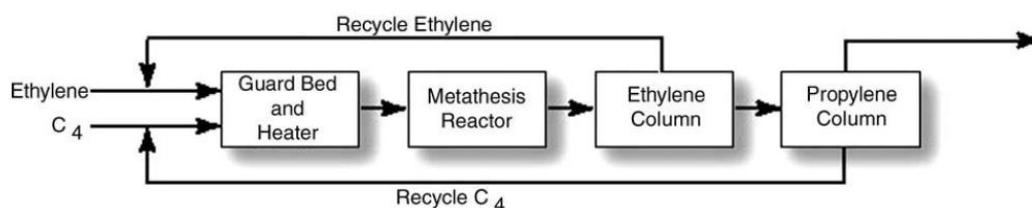


Figura 1. 9. Diagrama de flujo de un procesos de metátesis tipo [6]

La *metátesis* puede ser añadida en procesos de craqueo térmico para aumentar la producción de propileno transformando etileno y mezclas de butilenos obtenidas en el craqueo.

El *craqueo de olefinas* se basa en romper hidrocarburos con un alto número de átomos de carbono para formar olefinas. Así cadenas con cuatro u ocho átomos de carbono pueden formar propileno o etileno. Este proceso se lleva a cabo en reactores, bien con lecho fijo o bien con lecho fluidizado lo que hace a este proceso ser compatible con unidades FCC o de craqueo térmico.

Las corrientes de salida obtenidas en estos procesos están lejos de la pureza deseada, obteniéndose el etileno o el propileno mezclados con otros gases que se deberán separar. Etano, propano, butano, butileno, compuestos aromáticos y otros hidrocarburos son los compuestos que habrá que eliminar para obtener una pureza de acuerdo a las necesidades del mercado.

1.2.1. Mezclas olefina/parafina.

En los procesos de producción de olefinas, se producen corrientes gaseosas compuestas por mezclas de varios hidrocarburos. La separación de estos compuestos es necesaria para obtener las olefinas con un alto grado de pureza.

Las mezclas parafina-olefina representan el mayor problema debido a la similitud de sus moléculas. En concreto, la separación propano-propileno es uno de los procesos más importantes y a la vez más costosos de la industria petroquímica.

En la siguiente tabla se pueden observar las principales propiedades de ambos compuestos:

Tabla 1.2. *Propiedades fisicoquímicas del propano y el propileno*

Propiedades	Propano	Propileno
Formula Molecular	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Peso Molecular(g/mol)	42,07	44,09
Punto de Fusión (K)	88	85,5
Punto Normal de Ebullición (K)	225,6	231,1
Solubilidad en KOH (mol/kg·bar) a 298 K	0,0048	0,0015

La proximidad de los puntos de ebullición aumenta la complejidad de los procesos de destilación, siendo necesarias un gran número de etapas de equilibrio para poder llevar a cabo una buena separación.

Esto provoca que las columnas lleguen a alcanzar hasta los 90 metros de altura, y que se deba trabajar en condiciones extremas, bajas presiones o altas temperaturas, lo que supone que los costes de la separación sean elevados. El proceso dominante en las últimas décadas ha sido la destilación criogénica.

La inversión necesaria para la puesta en marcha de la planta y los elevados costes de operación debidos a la gran cantidad de energía que necesita el proceso hacen necesario el desarrollo de nuevas tecnologías más económicas para llevar a cabo dicha separación.

1.3. PROCESOS DE SEPARACIÓN ACTUALES

El método más común para la separación olefina/parafina en la industria es la destilación intensiva a baja temperatura, comúnmente conocida como *destilación criogénica*. El proceso normalmente contiene dos columnas de separación para separar las complejas mezclas de hidrocarburos saturados e insaturados.

Para la separación de mezclas de Hidrocarburos C2 son necesarias 120 etapas, mientras que para mezclas de hidrocarburos con 3 átomos de carbono se necesita un mayor número de etapas, alcanzando en algunos casos las 180 en columnas de mayor tamaño. La separación propano/propileno se puede llevar a cabo en columnas de este tipo, donde se trabaja a presiones altas, alrededor de los 20 bares, y donde el propileno que se obtiene en la cabeza de la columna se condensa a unos 48 °C [9]. Debido a la gran altura de estos equipos, consecuencia del gran número de etapas, y a la necesidad de mantener la presión y la temperatura en los valores previamente citados, una columna de este tipo consume grandes cantidades de energía.

El tren de separación consta también de una columna despropanizadora, y otra columna desetanizadora para la separación de la fracción de C2. Estas columnas contienen 55 y 56 etapas respectivamente. En la **Figura 1.10** se presenta un diagrama de flujo para este tipo de proceso.

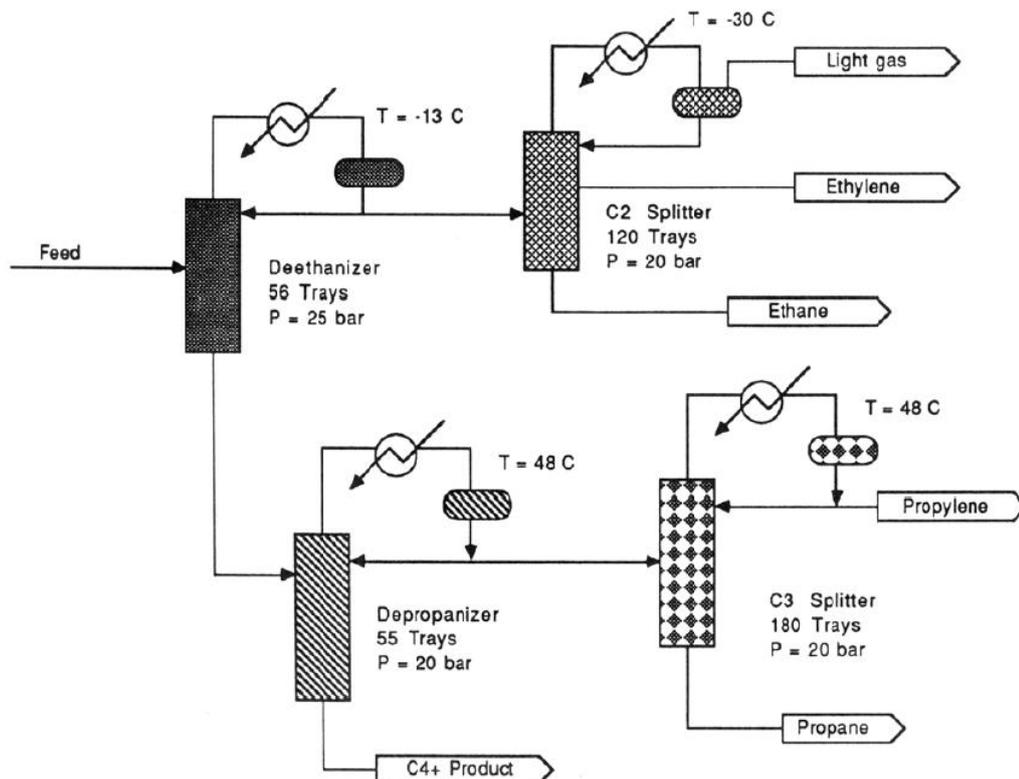


Figura 1.10. Destilación criogénica para la separación olefina/parafina. [9]

En las refinerías, el rendimiento de la tecnología FCC en etileno es demasiado bajo como para que resulte económicamente rentable recuperarlo. Al contrario, el propileno con un rendimiento mayor, aproximadamente del 4-7%, es tratado en una unidad *PRU (Unidad de Recuperación de Propileno)*.

Este proceso consiste generalmente en un tren de fraccionamiento de tres columnas seguido por un proceso de purificación a base de secadores y tratadores para eliminar los posibles contaminantes (**Figura 1.11**).

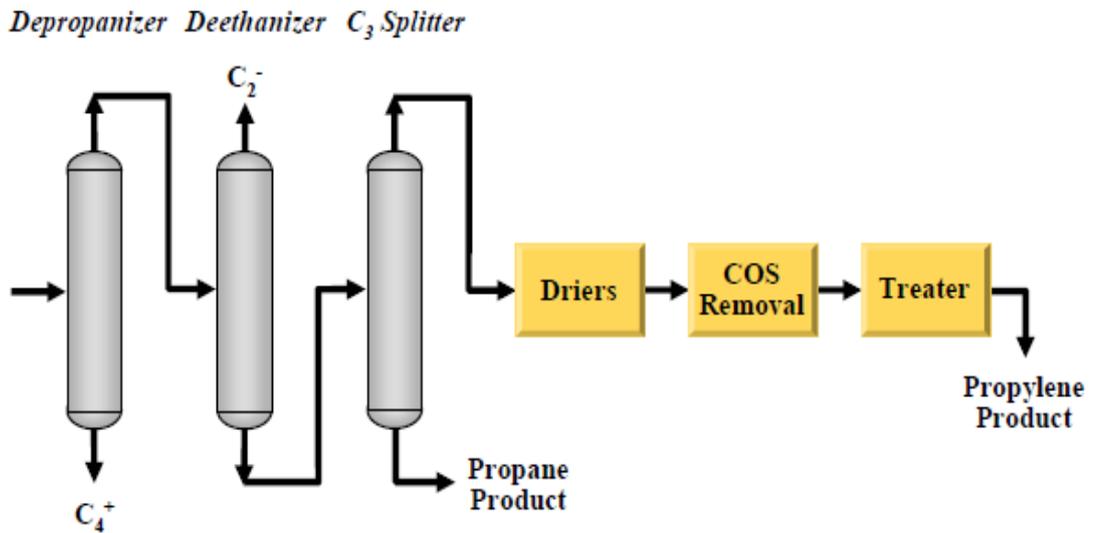


Figura 1.11. Unidad de recuperación de propileno, PRU. [8]

Tanto la destilación criogénica como la PRU tienen un consumo energético enorme. El departamento de energía de Estados Unidos en un estudio estimó que son necesarios 0.12 Quads (1Quad=10¹⁵ BTU) de energía anualmente para el proceso de destilación criogénica [9].

Los enormes costes que suponen estos procesos han motivado la investigación en la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan separar mezclas olefina/parafina de una manera mucho más económica y rentable.

Los principales estudios se basan en el desarrollo de tecnologías como la destilación extractiva, procesos de adsorción y absorción tanto química como física. La realidad es que estos procesos son todavía inefectivos para reemplazar a la destilación criogénica. Sin embargo la absorción química de olefinas sigue siendo una de las tecnologías con más opciones de desarrollo, posteriormente se discutirá más detalladamente.

1.4. PROCESOS ALTERNATIVOS DE SEPARACIÓN

Como alternativas a la destilación criogénica se han desarrollado tecnologías alternativas, su objetivo es alcanzar un proceso económicamente viable para la separación de olefinas y parafinas capaz de sustituir el proceso actual.

Una de esas alternativas es la *destilación extractiva*. Este proceso se basa en la propiedad de algunos solventes de ser selectivos hacia la mezcla propano/propileno captando el propileno. Algunos estudios apuntan que el acrilonitrilo en medio acuoso (ACN) podría ser un solvente que se ajustase a las necesidades del proceso.

En la **Figura 1.12** se muestra un esquema de proceso para la recuperación de propileno desarrollado por Liao et al [10]. El nuevo proceso consiste en cuatro secciones: (1) columna de destilación extractiva; (2) columna de stripping; (3) Columna de lavado con agua; (4) Torre de recuperación del solvente.

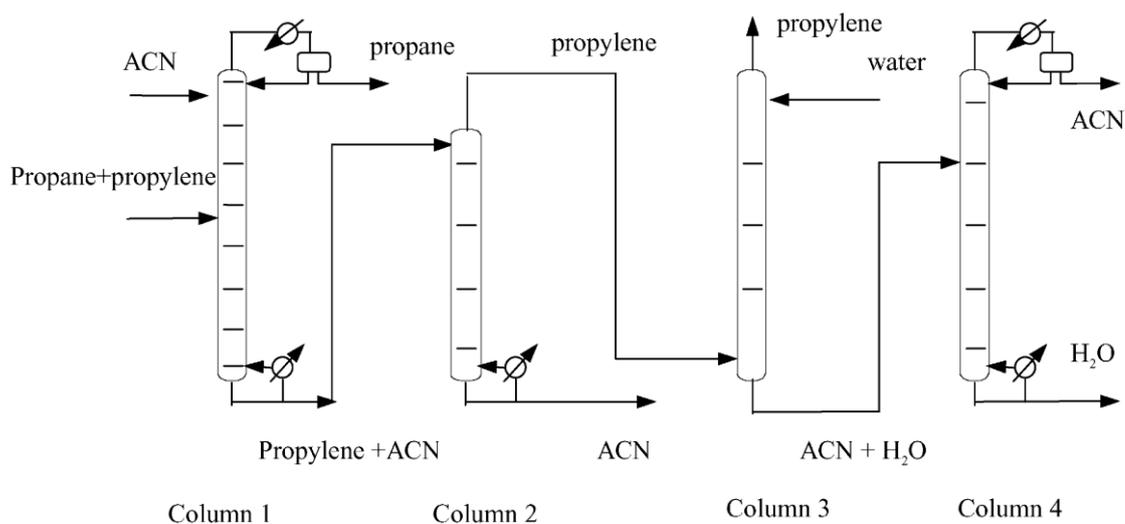


Figura 1.12. Diagrama de un proceso de destilación extractiva.

En la columna de destilación extractiva se separan el propano y el propileno. La mezcla de propileno y solvente obtenida en cola se lleva a la columna dos donde se obtiene propileno de alta concentración en la cabeza de la columna. En la corriente de salida inferior se recupera el solvente. En la tercera columna se lava el propileno con agua con el fin de eliminar las trazas de solvente restantes y aumentar la concentración de propileno. Por último, en la columna 4 se recupera el solvente arrastrado por el agua en la torre de lavado.

A pesar de necesitar un menor aporte energético, las características termodinámicas de los solventes estudiados para este proceso tienen un gran impacto en los costes de proceso. Todavía no se ha encontrado un solvente con

propiedades adecuadas para que este proceso pueda sustituir a la destilación criogénica.

Otras alternativas estudiadas son la captación del propileno mediante procesos de *adsorción y absorción física*. Estos procesos se basan en las propiedades que tienen algunos sólidos y líquidos para separar las olefinas de las parafinas por medio de *interacciones físicas*.

El uso de tamices moleculares para la separación olefina/parafina ha sido ampliamente estudiado. Los resultados indican que el propano y el propileno pueden ser separados usando una etapa de equilibrio de adsorción seguida de una regeneración térmica escalonada (etapa de desorción). Sin embargo, si hacemos la comparación económica, los costes debidos a la etapa de regeneración térmica son bajos, pero los costes de inversión son bastante elevados, comparables con los de la destilación criogénica.

Un proceso de absorción con aceites para la recuperación de olefinas ligeras se muestra en la **Figura 1.13**. Este proceso ha sido elaborado para ofrecer ventajas en los costes con respecto a la recuperación criogénica tradicional de olefinas para las corrientes de purga en plantas de polietileno.

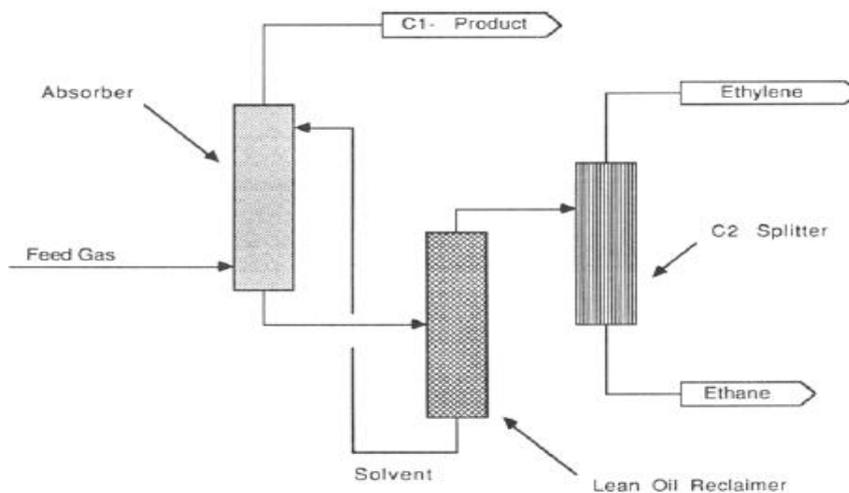


Figura 1. 13. *Proceso de absorción con aceite.*

Esta tecnología no es reciente, sin embargo, no ha sido ampliamente aplicada en la industria a pesar de que es capaz de conseguir una pureza de etileno suficiente para recircular la corriente al reactor de polimerización.

Como se puede observar en la **Tabla 1.3**, partiendo de una corriente de alimentación con varios compuestos, mediante esta tecnología se puede recuperar gran parte del etileno con una concentración del 99%.

Tabla 1.3. Corrientes típicas de alimentación y producto en un proceso de absorción física con aceite. [9]

component	feed (mol %)	product (mol %)
hydrogen	2.5	0.0
nitrogen	37.5	0.0
methane	0.5	0.5
ethylene	57.5	99.0
ethane	1.0	0.5
heavier olefins	0.5	0.0
heavier hydrocarbons	0.5	0.0

Además de estas alternativas, los *procesos de adsorción y absorción química* son opciones de gran interés y con muchas posibilidades de desarrollo. Estos procesos se basan en la capacidad de las olefinas para reaccionar con cationes metálicos, principalmente Ag^+ y Cu^+ . A esta reacción se la denomina reacción de complejación y será explicada posteriormente.

Un ejemplo es la adsorción de etileno mediante cloruro de cobre (I) inmovilizado sobre una resina de poliestireno que contiene grupos amino. Los ciclos de adsorción son llevados a cabo a 20°C y 760mm Hg y la proporción necesaria de adsorbente es de 100 g cada 2,2 g de etileno. Los resultados indican que los grupos amino del polímero son necesarios para la adsorción del etileno.

En cuanto al proceso de absorción química para la separación de olefinas, son muchos los estudios realizados debido al gran potencial de esta tecnología. Un ejemplo para un proceso de este tipo se muestra en la **Figura 1.14**.

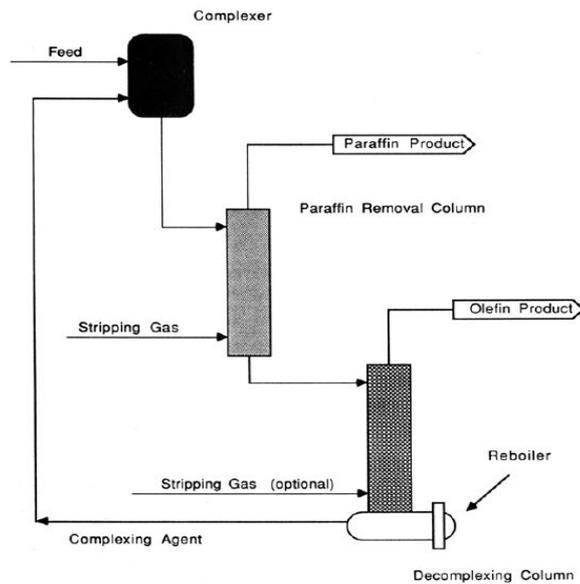


Figura 1.14. Proceso de absorción basada en complejación metálica [9]

La alimentación contacta con la disolución que contiene la sal metálica en una primera etapa donde se dará la reacción de complejación. Posteriormente se separará la mezcla obtenida en una columna de recuperación de la parafina, obteniendo así el complejo olefina-catión metálico en cola y la parafina como producto en la cabeza de la columna. Por último, se libera la olefina del complejo en una última columna a elevada temperatura, recuperando el agente complejante que se recirculará a la primera etapa.

La capacidad de las olefinas para reaccionar con iones metálicos es conocida desde hace años, y en la actualidad la mayoría de las investigaciones sobre nuevos procesos para la separación olefina-parafina se basan en esta interacción.

1.4.1. Reacción de complejación de olefinas con cationes metálicos.

Los primeros conocimientos acerca de algún tipo de interacción entre las olefinas ligeras y cationes metálicos datan de 1827, cuando se descubrió el complejo platino(II)-etileno. Pero no es hasta mediados del siglo XX cuando primero Dewar (1953) y posteriormente Chatt and Duncanson (1953) consiguen proponer un modelo que explica esta interacción. A este modelo se le conoce comúnmente como complejación de enlace π .

Desde entonces, es sabido que la formación de enlaces químicos entre iones de plata y olefina es debido a las interacciones entre los orbitales atómicos del metal y los orbitales moleculares híbridos de las olefinas.

Como se ve en la **Figura 1.15** el catión metálico se sitúa simétricamente sobre el plano de la olefina, formándose una doble interacción entre el catión plata y la olefina, actuando ambos como donadores y aceptadores de electrones en la interacción formada.

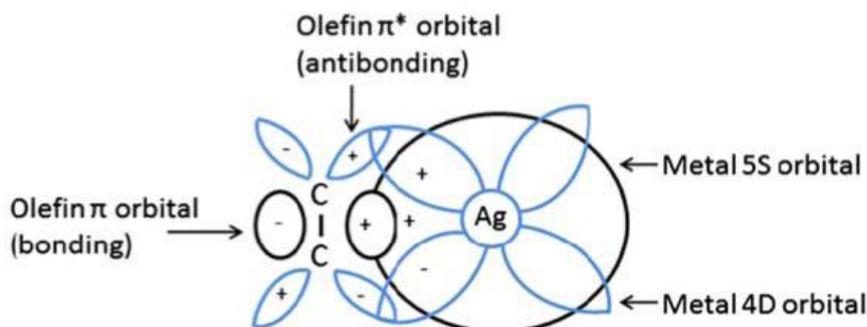


Figura 1.15. Complejo π entre olefinas y cationes metálicos. [11]

La primera interacción es denominada como enlace- σ y se produce por la superposición del orbital atómico vacante s del metal con el orbital molecular π de la olefina donador de electrones. El nuevo orbital formado tiene una elevada

densidad electrónica debido a la donación de electrones por parte de la olefina al metal.

La segunda, conocida como enlace π , es el que resulta de la donación de electrones por parte del completo orbital atómico exterior 4d del metal al orbital molecular vacante π^* (antibonding) de la olefina [11].

La importancia de esta reacción radica en que la fuerza de los enlaces formados es mayor que la de los enlaces de Van der Waals con lo que se podrán alcanzar selectividades mayores. Al mismo tiempo, estos enlaces son lo suficientemente débiles como para que el proceso de desorción olefina-metal se pueda llevar a cabo mediante un aumento de temperatura o una disminución de la presión.

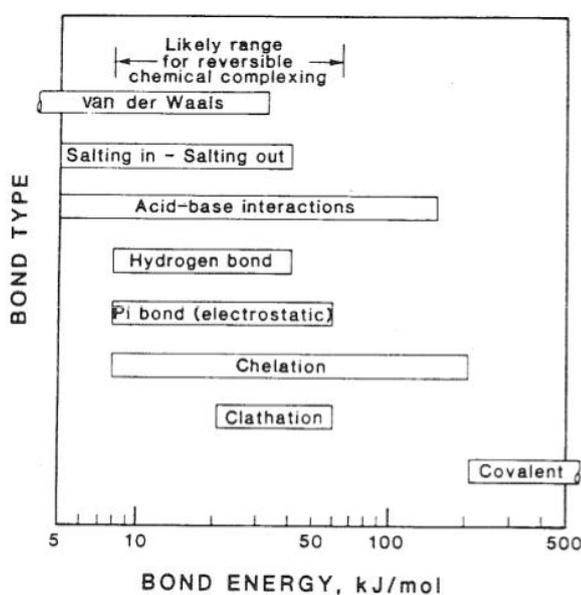


Figura 1.16. Energía asociada a distintos tipos de enlaces. [12]

Las sales metálicas más comúnmente empleadas son sales de plata, cobre, manganeso, zinc, platino, paladio, níquel, cobalto, hierro, oro, rutenio, rodio, cromo y molibdeno. De ellas, las más adecuadas son las de plata y cobre, como por ejemplo AgNO_3 , AgBF_4 , AgCH_3SO_3 , AgCF_3SO_3 , CuCl , CuNO_3 y CuBr .

1.5. SEPARACIÓN DE MEZCLAS PROPANO/PROPILENO MEDIANTE TRANSPORTE FACILITADO A TRAVÉS DE MEMBRANAS.

En este documento se propone llevar a cabo la separación de mezclas gaseosas propano/propileno por medio de un proceso de absorción reactiva en líquidos iónicos mediante tecnología de membranas. Dicho proceso tiene como fundamento el conocimiento de la formación del complejo π entre el propileno y el catión Ag^+ .

El uso de líquidos iónicos en procesos de separación con membranas es una de las técnicas de separación más ampliamente estudiadas y que más ha crecido en los últimos años debido a sus ventajas, entre las que destacan su despreciable presión de vapor, que permite evitar pérdidas del líquido por evaporación o su mayor afinidad por las olefinas que por los hidrocarburos saturados. Además los líquidos iónicos aportan estabilidad al catión de plata al tiempo que actúan como medio para el fenómeno de transporte facilitado con carrier móvil.

Mediante este trabajo también se pretende estudiar dicho fenómeno de transporte facilitado como mecanismo de separación de propano y propileno en membranas densas formadas por polímero y una disolución de sal de Ag^+ en líquido iónico.

Pero no se puede explicar este proceso sin antes definir en qué consiste el proceso de transporte facilitado, por qué el uso de líquidos iónicos o cómo se ha llegado a la configuración de un tipo de membranas tan específicas como las mencionadas en el párrafo anterior.

1.5.1. Transporte Facilitado en membranas.

El mecanismo de transporte facilitado en membranas se basa en el hecho de que la olefina forma un complejo reversible con la sal metálica. De esta forma, el catión actúa como portador (carrier) “capturando” la olefina de un lado de la membrana y “liberándolo” en el otro.

Por otro lado la parafina solo conseguirá atravesar la membrana mediante procesos de disolución-difusión convencionales debido a que no reacciona con el ión metálico. Por lo tanto, se conseguirá una mayor selectividad hacia la olefina debido a que el catión aumenta la cantidad de esta misma que es capaz de atravesar la membrana.

El mecanismo de transporte facilitado se puede producir por medio de un carrier móvil o un carrier fijo. Véase **Figura 1.17**. Un ejemplo de carrier fijo (b) son membranas sólidas densas compuestas principalmente por una matriz polimérica en la que se disuelve una sal metálica que se disociará en sus aniones y cationes.

En este tipo de mecanismo, la olefina va “saltando” de catión en catión hasta que consigue atravesar la membrana. Los cationes metálicos están fijos por lo que no pueden difundir a lo largo de la membrana.

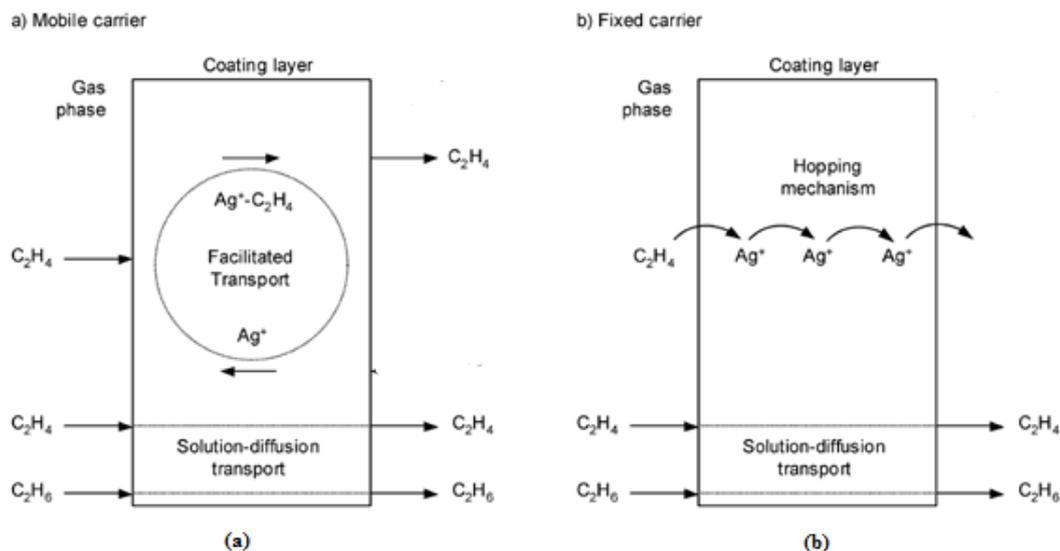


Figura 1.17. Transporte facilitado a través de una membrana. (a) Portador móvil, (b) portador fijo. [13]

En cuanto al mecanismo con carrier móvil (a), una vez formado el complejo, este es capaz de difundir a través de la membrana, soltando la olefina en el otro sin necesidad de “cambiar” de catión. Un ejemplo de este tipo de procesos se da en las membranas líquidas soportadas, en las que la sal metálica se disuelve en un solvente o medio de reacción que se inmoviliza en una membrana microporosa.

1.5.2. Líquidos Iónicos como medio de reacción.

Los líquidos iónicos (ILs), o líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs), son sales orgánicas compuestas únicamente por iones con un punto de fusión por debajo de los 100 °C. La diferencia con las soluciones iónicas, mostrada en la **Figura 1.18**, es que estas son una disolución de una sal en un solvente, mientras que los líquidos iónicos están formados únicamente por los iones.

Los ILs consisten en cationes orgánicos asimétricos de gran tamaño comúnmente basados en: imidazolium, pyridinium, ammonium, phosphonium, pyrrolidinium y muchos otros; y aniones tales como Hexafluorofosfato $[PF_6]^-$, Tetrafluoroborato $[BF_4]^-$, alquilsulfatos $[RSO_4]^-$, haluros como cloro $[Cl]^-$, Bromo $[Br]^-$, o iodo $[I]^-$, etc. [14]

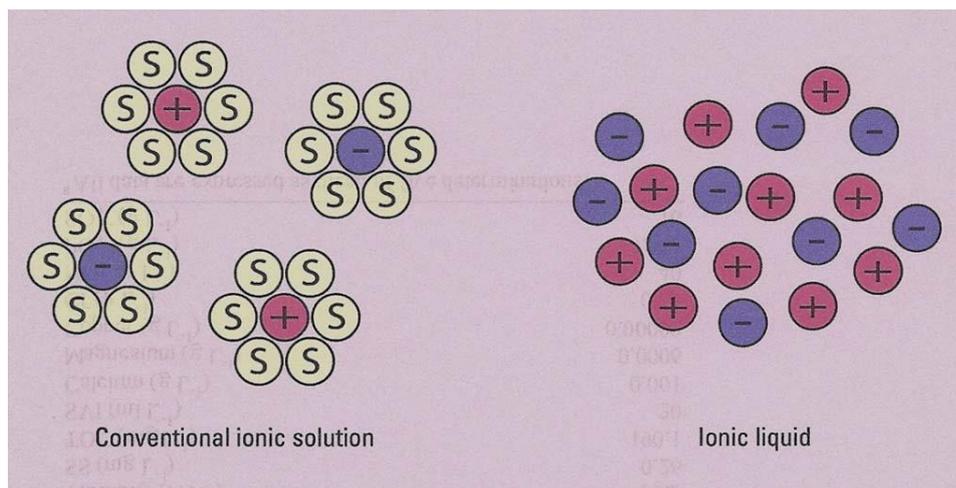


Figura 1.18. Diferencia entre una solución iónica y un líquido iónico.

A causa de la gran cantidad de opciones, tanto del catión como del anión y a las importantes diferencias en forma y tamaño de los mismos, hay un número verdaderamente grande de líquidos iónicos diferentes.

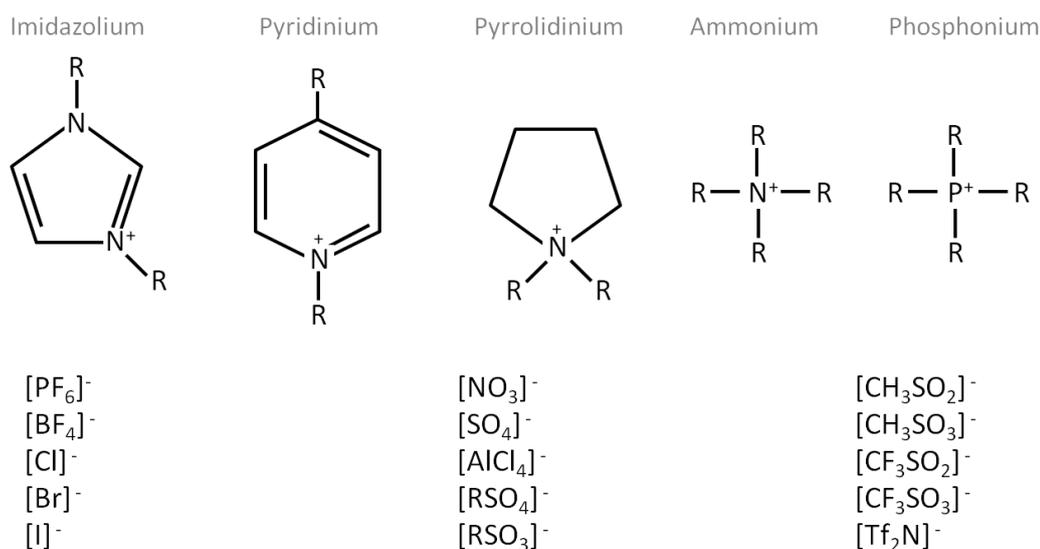


Figura 1.19. Principales cationes orgánicas y aniones que forman los líquidos iónicos.

Las principales características de los líquidos iónicos son su despreciable presión de vapor, inflamabilidad, estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en las que se siguen comportando como líquidos y una gran capacidad de actuar como solvente con diversos tipos de materiales. Esta última propiedad se debe a que existe la posibilidad de modificar las propiedades del líquido iónico eligiendo el catión y el anión en función de la aplicación para la que vaya a ser utilizado. Es

por este motivo que los líquidos iónicos son conocidos también como disolventes de diseño o “designer solvents”.

En lo que se refiere a este trabajo, las propiedades de los líquidos iónicos por las que se ha decidido su uso son:

- Despreciable presión de vapor que garantiza su comportamiento como líquido en las condiciones del proceso
- Eficacia como medio de reacción para la formación del complejo entre la olefina y el catión Ag^+
- Alta solubilidad que presentan las olefinas en algunos líquidos iónicos
- Capacidad de formar un medio que aporta una mayor estabilidad a la sal plata.

Todas estas propiedades prevén que los líquidos iónicos se comporten como un solvente eficaz para llevar a cabo procesos de separación de gases mediante transporte facilitado.

1.5.3. Membranas poliméricas densas.

El uso de membranas para la separación olefina/parafina es una de las tecnologías con mayor potencial para sustituir la actual destilación criogénica debido a sus bajos costes de operación.

Existe una gran cantidad de publicaciones basadas en procesos de separación de gases con distintos tipos de membranas poliméricas, así como estudios de permeabilidad de gases en los polímeros utilizados. En los últimos años también se han llevado a cabo este tipo de investigaciones para las mezclas olefina/parafina.

Estas membranas incluyen varios materiales como polímeros cristalinos, elásticos o “celulósicos”. Las características de la separación y la permeabilidad de estas membranas vienen gobernadas por las propiedades de los polímeros tales como el tamaño y la forma, su estructura molecular, organización interna y rigidez. [15]

Aunque las membranas poliméricas han sido satisfactoriamente usadas en varias aplicaciones de separación de gases, como por ejemplo la producción de nitrógeno partiendo de aire o la eliminación de hidrogeno en corrientes de refinerías, las selectividades y permeabilidades de tales membranas todavía son inadecuadas para la separación de olefinas. La principal razón es que todas las membranas de este tipo son incapaces de superar ciertos valores de flujo y selectividad de propileno, existiendo un “límite superior”. Este fenómeno se observará en el apartado de resultados en el que se analizará el gráfico “Robeson Plot” que recoge y compara la selectividad frente a la permeabilidad de todos los métodos de separación investigados para la separación propano/propileno. Véase apartado 3.2.6.

Dentro de este tipo de membranas es importante destacar aquellas que incorporan el mecanismo de transporte facilitado debido a los buenos resultados obtenidos en la separación olefina/parafina. Estas membranas se basan en una matriz polimérica que contiene un carrier metálico de modo que se consigue aumentar la permeabilidad de la olefina así como la selectividad del proceso de separación.

Aún así este tipo de membranas no es lo bastante eficaz debido a que los flujos a través de la membrana son insuficientes a causa de la elevada resistencia que ejerce la matriz polimérica al transporte de materia.

Por esta razón se han llevado a cabo estudios con otro tipo de membranas con el objetivo de intentar reducir la resistencia al transporte de materia, aumentando así los flujos de la olefina a través de la membrana. Una de las opciones estudiadas previamente es el uso de las membranas líquidas soportadas.

1.5.4. Membranas líquidas soportadas.

Las membranas líquidas soportadas (SLMs) consisten en un soporte poroso en el que se impregna una solución que contiene un carrier con el fin de llevar a cabo la separación de mezclas gaseosas mediante un proceso de transporte facilitado.

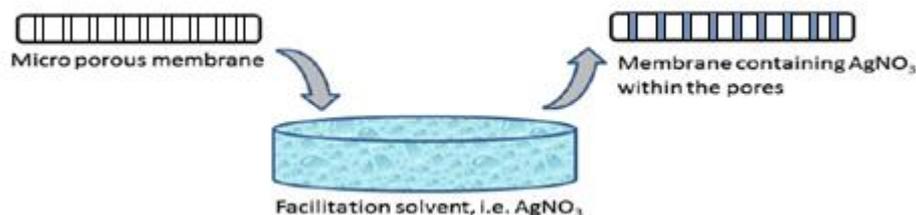


Figura 1.20. Preparación de una membrana líquida soportada. [11].

En los últimos años se han estudiado diferentes aplicaciones de membranas líquidas y además se han demostrado la estabilidad de este tipo de membranas para nuevas configuraciones del soporte poroso.

Con esta nueva disposición de membrana, se obtiene un mecanismo de transporte facilitado mediante carrier móvil, donde el complejo organometálico difundirá a través de un líquido. De esta manera, se consigue disminuir la resistencia al transporte de materia, principal inconveniente de las membranas poliméricas explicadas en el apartado anterior.

Rami Faiz et al. [11] recoge algunas de las investigaciones más importantes realizadas con estas membranas. Destacan el estudio del comportamiento de este tipo de membranas en separaciones etileno/etano con una solución de nitrato de plata y el desarrollo de mejores configuraciones de membranas con el fin de obtener una mayor estabilidad del líquido dentro de la matriz microporosa.

Recientemente, se han investigado membranas de poly(vinylidene difluoride) (PVDF) impregnadas en diferentes soluciones de AgNO_3 como membranas para transporte facilitado en separaciones propileno/ propano [16]. Los resultados mostraron que la selectividad de propileno aumenta al aumentar la concentración de sal en la membrana y al aumentar la presión transmembranal.

En el año 2012 Fallanza et. al [17] presentó estudios con líquidos iónicos soportados en membranas microporosas, "SILMs" (Supported Ionic Liquids Membranes), dadas las buenas condiciones que presentan los líquidos iónicos como medio de reacción para llevar a cabo la separación propano/propileno. La solución soportada en este caso consiste en un líquido iónico (BmimBF_4) en el que se disuelve una sal de plata (AgBF_4) que actuará como carrier para la olefina. Los resultados obtenidos mejoran los alcanzados anteriormente.

Sin embargo, para ambos casos la estabilidad de la membrana se ve comprometida a la diferencia de presión entre el lado de la alimentación y el del permeado y al paso del tiempo, produciéndose la fuga de parte del líquido del soporte poroso. Esto presenta un importante obstáculo a la hora de pensar en una posible aplicación industrial.

1.5.5. Membranas poliméricas con líquido iónico.

Tanto las membranas densas como las líquidas soportadas han servido de base para la elaboración de este trabajo, dando pie a una configuración de membrana intermedia a ambos tipos en la que se pretende maximizar las ventajas de ambas y minimizar sus inconvenientes.

De este modo, con la elaboración de este trabajo se propone el de uso de novedosas membranas de transporte facilitado compuestas por polímero y una solución de líquido iónico y sal de plata para llevar a cabo la separación de mezclas propano/propileno. Como se ha comentado en apartados anteriores, se ha decidido utilizar un líquido iónico como aditivo en la membrana debido a su despreciable presión de vapor que evita la pérdida de solvente por evaporación además de por su afinidad por las olefinas. Al mismo tiempo, aporta una mayor estabilidad al catión de plata disuelto en él, que actúa como medio para el transporte facilitado mediante carrier móvil.

En la **Figura 1.21** se muestra un esquema de una membrana de este tipo. En donde el líquido iónico se encontrará ocupando los huecos entre las cadenas del polímero y el catión de plata que captará la olefina se encuentra disuelto en el líquido iónico. Además del flujo de propileno mediante transporte facilitado, existirán flujos de ambos gases (propano y propileno) mediante el proceso normal de difusión.

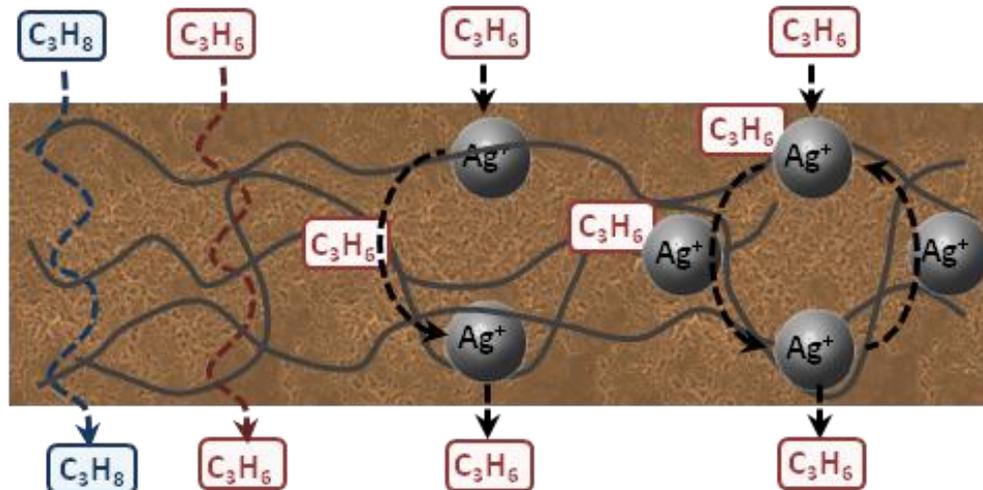


Figura 1.21. Esquema de flujo mediante transporte facilitado en una membrana formada por polímero más líquido iónico

Existen algunos estudios sobre este tipo de membranas en aplicaciones de separación de gases. Por ejemplo, Uchytel et al. [3] investigó en 2011 la posibilidad de llevar a cabo la separación del dióxido de carbono del metano utilizando este tipo de membranas. En dicho trabajo se compara la difusión de los gases a través del polímero, del líquido iónico, y de la membrana obtenida con polímero y líquido iónico. Los resultados obtenidos confirmaron que la permeabilidad de los gases era mayor en las membranas que en los polímeros o los líquidos iónicos por separado.

Vistos los buenos resultados obtenidos para otros autores y los estudios realizados con anterioridad por el grupo de procesos avanzados de separación de la Universidad de Cantabria, se ha decidido realizar este trabajo con el fin de estudiar el comportamiento de estas membranas en la separación propano/propileno.

1.6. ANTECEDENTES

En los últimos años el grupo de procesos avanzados de separación perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria ha realizado varios trabajos con el fin de estudiar la separación de mezclas olefina/parafina mediante absorción reactiva con líquidos iónicos.

Dentro de estos trabajos se estudio la viabilidad de la separación propano propileno mediante la formación de complejos con cationes de platas disueltos en un líquido iónico.

Además se realizaron experimentos de absorción para evaluar la solubilidad de ambos gases en el medio de reacción (BmimBF_4 y AgBF_4). Se comprobó que la solubilidad aumentaba con la presión y disminuía la temperatura [18]. Este comportamiento se explica debido a que el proceso de formación de complejo organometálico es exotérmico, de forma que la constante de equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura.

La regeneración del líquido iónico absorbente a temperatura ambiente, mediante agitación y aplicación de vacío ha sido estudiada. Se constató que la olefina se descompleja y se puede extraer del medio [19]. Por lo tanto la recuperación del propileno puede llevarse a cabo con éxito empleando como medio absorbente un líquido iónico.

Otro trabajo llevado a cabo en esta línea de investigación fue el análisis de la cinética de absorción de propileno en $\text{Ag}^+\text{-BMImBF}_4$. En él se determinaron los parámetros físico-químicos necesarios para predecir la velocidad de absorción así como las medidas de viscosidad con el objetivo de predecir el coeficiente de difusión del propileno en el medio de absorción [20].

En los trabajos más recientes, se ha demostrado que es posible implementar el proceso de separación mediante contactores de membrana. Además se realizó el estudio de la influencia de variables de operación como la composición de la alimentación o la concentración de sal de plata en el medio de reacción [22-24].

Con la herramienta de simulación COSMOS se verifico que los mejores líquidos iónicos en términos de selectividad y capacidad de absorción para separar corrientes olefina/parafina son: una sal de amonio cuaternaria y el EmimBF_4 [25].

Por último, se ha realizado un estudio de viabilidad de la separación propano propileno utilizando membranas líquidas soportadas conteniendo Ag^+ como "carrier" [17]. En estos últimos experimentos el líquido iónico seleccionado fue el BmimBF_4 debido a los buenos resultados obtenidos anteriormente.

1.7. OBJETIVOS

Los principales objetivos que se buscan con la realización del presente proyecto son:

- ✓ Estudiar la viabilidad de la síntesis de membranas compuestas por una matriz polimérica (PVDF-HFP) y un líquido iónico (BMImBF₄) a las que se añade una sal de plata (AgBF₄).
- ✓ Caracterización de las membranas sintetizadas para conocer su estabilidad mecánica y térmica además de estudiar su estructura y las posibles interacciones internas entre los distintos reactivos que forman la membrana.
- ✓ Evaluación de la separación propano/propileno mediante el mecanismo de transporte facilitado en membranas compuestas de polímero y líquido iónico con una sal de plata que actuará como carrier metálico.
- ✓ Estudio detallado de las variables de operación: temperatura, presión y caudal de gas de arrastre; así como el efecto de la composición de la membrana en el proceso de separación de mezclas gaseosas de propano y propileno.



***DESARROLLO
EXPERIMENTAL***

2.1. REACTIVOS

En el siguiente apartado se nombran los reactivos utilizados durante la elaboración de los diferentes experimentos programados:

BmimBF₄

Fórmula molecular: C₈H₁₅BF₄N₂

Pureza: >99%

Densidad: $\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$

Viscosidad (298K): $\mu = 72.3 \text{ cP}$

Peso molecular: 226.02 g/mol

Suministrado por Iolitec (ionic liquids technology)



Poli(vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno) PVDF-HFP:

Fórmula molecular: $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_x[-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-]_y$

Pureza: 99%

Suministrado por Sigma Aldrich



Tetrafluoroborato de plata

Fórmula molecular: AgBF₄

Pureza: 99%

Suministrado por Apollo Scientific Ltd.

Tetrahidrofurano (THF)

Fórmula molecular: C₄H₈O

Pureza: >99%

Densidad: $\rho = 0.890 \text{ g/cm}^3$

Peso molecular: 72.11 g/mol

Suministrado por Panreac.

Propano

Fórmula molecular: C₃H₈

Pureza: 99.5%

Suministrado por Praxair.

Propileno

Fórmula molecular: C₃H₆

Pureza: 99.5%

Suministrado por Praxair.

2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

Para realizar los experimentos es necesario sintetizar previamente las membranas. Esta etapa es independiente de los procedimientos experimentales nombrados en el párrafo siguiente y será descrita de forma independiente.

Los experimentos realizados se dividen en dos tipos: experimentos de permeación y experimentos de caracterización; cada uno de los cuales con un procedimiento diferente. Para los primeros se utilizará un montaje experimental entorno a la celda de permeación, mientras que en el segundo caso se utilizarán equipos diferentes para cada técnica de caracterización.

2.2.1. Síntesis de membranas

Para la síntesis de las membranas se han utilizado los siguientes equipos y materiales:

Balanza analítica:

La balanza permite pesar exactamente las cantidades de polímero, líquido iónico y sal de plata que pasarán a formar parte de cada membrana. De esta forma se pueden fabricar membranas con diferentes composiciones.



Figura 2.1. Balanza Analítica

Material de vidrio:

En el proceso de síntesis de membranas se han utilizado diferentes utensilios de vidrio. Los más destacados en el proceso (**Figura 2.2**) son:

- Viales
- Matraz aforado 50ml
- Placas petri



Figura 2.2. Material de vidrio.

Placa calefactora

Su función es la de calentar y agitar los viales que contienen las mezclas PVDF-HFP/BmimBF₄ disueltas en THF que formarán las membranas para conseguir una mezcla homogénea.



Figura 2.3. Placa Calefactora

Horno de vacío:

La función del horno de vacío es la de evaporar el disolvente y conseguir la plastificación de la matriz polimérica durante el proceso de síntesis de las membranas. El horno de la firma Selecta, modelo Vaciotem-t, empleado durante los experimentos se muestra en la **Figura 2.4.**



Figura 2.4. *Horno de vacío.*

2.2.1. Caracterización de las membranas.

Se han realizado diferentes técnicas de caracterización de materiales sobre las diferentes membranas creadas para este trabajo. Se persigue aumentar los conocimientos sobre su estructura interna y sus propiedades además de concretar su estabilidad térmica y mecánica. Las técnicas que se han utilizado son: ensayos de tracción, microscopía de luz polarizada, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y termogravimetrías.

Ensayos de tracción (ET)

Para conocer las cargas que pueden soportar las membranas se han practicado diferentes ensayos de tracción, en donde se coloca una probeta en una máquina de ensayo consistente de dos mordazas, una fija y otra móvil. Se procede a medir la carga mientras se aplica el desplazamiento de la mordaza móvil.

La máquina de ensayo impone la deformación desplazando el cabezal móvil a una velocidad seleccionable. La celda de carga conectada a la mordaza fija entrega una señal que representa la carga aplicada, las máquinas poseen un plotter que grafica en un eje el desplazamiento y en el otro eje la carga leída.

Por medio de este ensayo podemos conocer la resistencia elástica de las membranas ensayadas así como la resistencia a la deformación plástica. Además se estudiará la influencia de la composición de la membrana en estos parámetros.

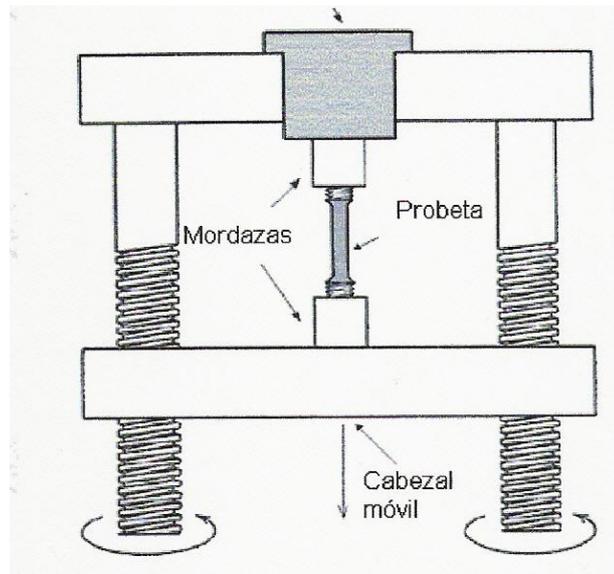


Figura 2.5. Esquema de un ensayo de tracción. [26]

Para realizar estas pruebas se ha contado con la colaboración del Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de Materiales (LADICIM) [27] de la Universidad de Cantabria que ha permitido el uso de la máquina Zwick/Roell Z100 de acuerdo a la normativa UNE-EN ISO 527-3:1996 Y AC: 2002.

Microscopia de luz polarizada (PLM)

Con la ayuda de un microscopio de luz polarizada equipado con una lente SZH Olympus con una cámara CCD Color Video Camera SSC-C350P/C370P, propiedad del Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia de la Universidad de Cantabria se ha examinado la superficie de las diferentes membranas utilizadas a lo largo de este trabajo.



Figura 2.6. Microscopio de luz polarizada. [28]

Un microscopio de luz polarizada es un microscopio óptico al que se le han añadido dos polarizadores (uno entre el condensador y la muestra y el otro entre la muestra y el observador). El material que se usa para ello son prismas de Nicol, dejando pasar únicamente la luz que vibra en un único plano (luz polarizada). Esta luz produce en el campo del microscopio claridad u oscuridad, según que los dos nicoles estén paralelos o cruzados [29].

Si el material es isotrópico, la propagación de la luz polarizada se hace con la misma velocidad, cualquiera sea la dirección del plano de incidencia de la luz polarizada. Estas sustancias o estructuras se caracterizan por tener el mismo índice de refracción en todas direcciones.

En cambio, en un material anisótropo, la velocidad de propagación de la luz polarizada es diferente según la dirección que se considere. De esta forma se puede observar si la membrana analizada en cada caso es isotrópica o anisotrópica, lo que puede suponer la presencia de una o dos fases respectivamente.

Termogravimetría (TG)

La termogravimetría es un ensayo en el que se estudia la estabilidad térmica de las membranas. El equipo donde se han llevado a cabo las diferentes termogravimetrías es una termobalanza TG-DTA 60H Shimadzu.



Figura 2.7. Termobalanza

El ensayo consiste en aumentar progresivamente la temperatura de la muestra, introducida en un crisol dentro de la termobalanza. Al mismo tiempo, el mismo equipo pesa continuamente la muestra, detectándose la pérdida de masa provocada por el aumento de la temperatura. De esta forma se puede conocer la temperatura de degradación de la muestra analizada.

Calculando dicha temperatura para el BMImBF₄, para el PVDF-HFP y para distintas composiciones de membrana se puede estudiar su influencia en la temperatura de degradación y comprobar de esta forma si existe algún tipo de

interacción entre el líquido iónico y el polímero que provoque un aumento en esta temperatura.

FTIR

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se engloba dentro de un conjunto de métodos analíticos que tratan de obtener información de las distintas interacciones de la radiación electromagnética con la muestra. La luz visible, infrarroja, ultravioleta, microondas y las ondas de radio son ejemplos de radiación electromagnética utilizadas para este tipo de análisis.

Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes (posición de equilibrio). Este movimiento de alargamiento y compresión alternantes (tensión) puede modelarse de igual manera que dos esferas sujetas por un muelle.



Figura 2.8. Alargamiento y compresión de un enlace.

Existe una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de onda, teniendo lugar una absorción de la radiación que se recoge en el espectro electromagnético a diferentes longitudes de onda dependiendo del tipo de enlace, como se puede ver en el ejemplo de la **Figura 2.9**.

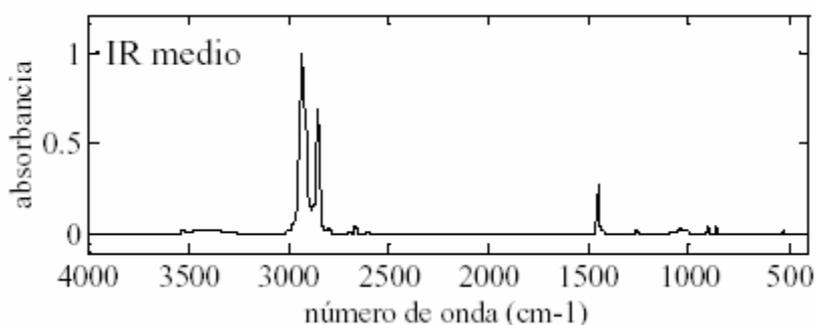


Figura 2.9. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros que se obtengan para los análisis FTIR realizados en el presente trabajo con el espectrómetro Nicolet Nexus, gracias a la colaboración del SERCAMAT (Servicio de Caracterización de Materiales) de la Universidad de Cantabria, se examinarán en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 500 y 4000 cm^{-1} .

2.2.2. Equipo para estudios de permeación

En los experimentos de permeación, se lleva a cabo la separación de corrientes propano/propileno mediante membranas sintetizadas con PVDF-HFP y una solución de líquido iónico (BMImBF₄) y sal de plata (AgBF₄) en distintas proporciones. En la **Figura 2.10** se puede observar un esquema del sistema experimental utilizado que se describirá a continuación.

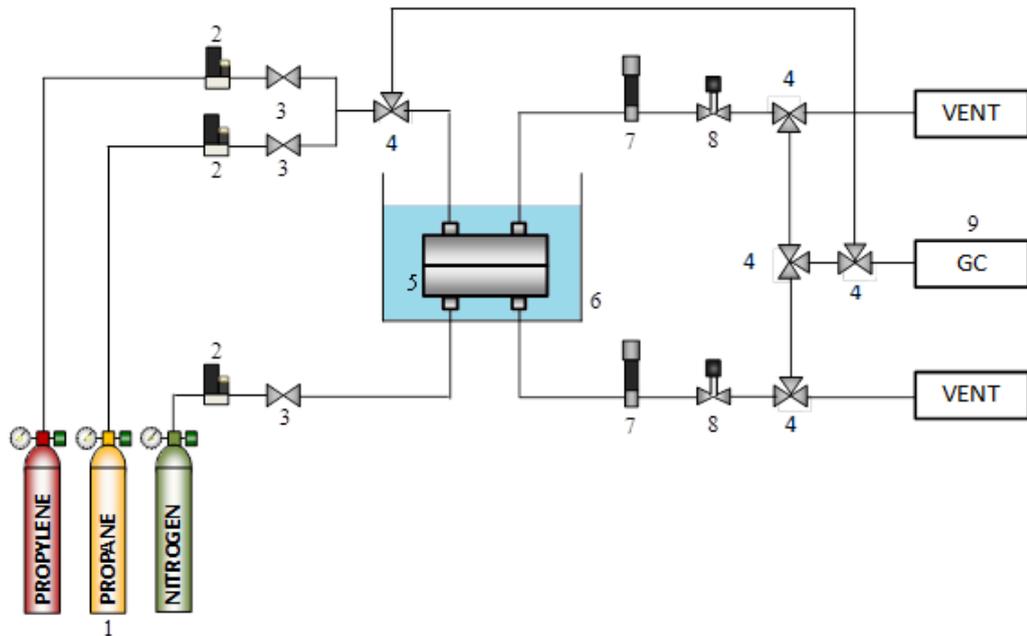


Figura 2.10. Esquema de los experimentos de permeación. 1- Botellas de gases. 2- Caudalímetros máscicos. 3- Válvulas de dos vías. 4- Válvulas de tres vías. 5- Celda de permeación. 6- Baño Termostático. 7- Transductor de presión. 8- Válvulas micrométricas. 9- Cromatógrafo de gases

Los gases, almacenados en sus respectivas botellas, entran al sistema en las cantidades indicadas en cada uno de los caudalímetros máscicos. El sistema experimental está dispuesto de tal forma que el propano y el propileno se mezclan en un punto previo a la entrada en la celda de permeación. La mezcla propano-propileno se dirige a la cámara superior de la celda mientras que la inferior es alimentada directamente desde la botella de nitrógeno, utilizado como gas de arrastre, con un caudal regulado mediante un caudalímetro.

En el interior de la celda, equipada con la membrana sintetizada para cada experimento, se llevará a cabo la difusión de los gases de alimentación desde la cámara superior hasta la inferior. Dependiendo la composición de la membrana sintetizada, los flujos de propano y de propileno a través de la membrana variarán.

El proceso de difusión tiene como principal fuerza impulsora el gradiente de concentración que existe entre la cámara superior y la cámara inferior. Dicho gradiente se vería disminuido con el tiempo si el gas que ha sido capaz de cruzar

de un lado a otro no se retira de las zonas cercanas a la membrana. Para evitar que el gradiente se vea afectado por un aumento en la concentración de propano o propileno en la cámara inferior, la cantidad de gas que ha sido capaz de atravesar la membrana será arrastrada por nitrógeno.

En algunos de los experimentos realizados, ver planificación de experimentos, se ha introducido la celda en un baño de etilenglicol con el fin de controlar la temperatura. Para calentar o enfriar dicho baño se ha utilizado un baño termostatzado.

Por último, los gases obtenidos en las corrientes de salida de la celda serán llevados al sistema de ventilación del laboratorio, donde serán expulsados a la atmósfera ya que cumplen con las especificaciones exigidas en la legislación.

Tanto en la corriente de alimentación propano/propileno, como en la corriente de permeado obtenida en la celda, es posible examinar la composición mediante cromatografía de gases como se explicará más adelante.

A continuación se presenta una descripción de los equipos que forman el equipo experimental con sus respectivas especificaciones:

Botellas de gases (1):

Se utilizan como fuente de alimentación de las corrientes gaseosas de entrada en la celda de permeación. Mezcla de propano/propileno en la alimentación y nitrógeno como gas de arrastre en el permeado. Tanto la botella de propano como la de propileno son suministradas por la empresa PRAXAIR.



Figura 2.11. *Botellas de gases*

Caudalímetros máxicos (2):

Son necesarios para introducir a la celda de permeación la cantidad de gas deseada en cada experimento. Con los caudalímetros máxicos podemos determinar la composición y caudal de la alimentación o el caudal del gas de arrastre.

Como se puede ver en el esquema anterior, hay un caudalímetro máxico para cada gas de entrada: propano, propileno y nitrógeno. Cada uno de ellos ha sido suministrado por la firma Brooks y se trata de un modelo 5850S, que han sido calibrados en el rango de caudal 0-800 ml /min, y en el rango de temperaturas 5-65 °C.



Figura 2.12. Caudalímetro/controlador máxico.

Válvulas (3-4):

Instaladas a lo largo del sistema experimental. Con ellas se determina el camino que han de seguir los gases a través del sistema. Se han empleado dos tipos de válvulas: de dos y de tres vías. Las válvulas han sido proporcionadas por la empresa Hoke.



Figura 2.13. Válvulas de dos (3) y de tres vías (4).

Celda de permeación (5):

El equipo está fabricado en acero inoxidable AISI 316L y consta de dos cámaras, una superior y otra inferior con diámetros exteriores de 90 y 102 mm respectivamente.

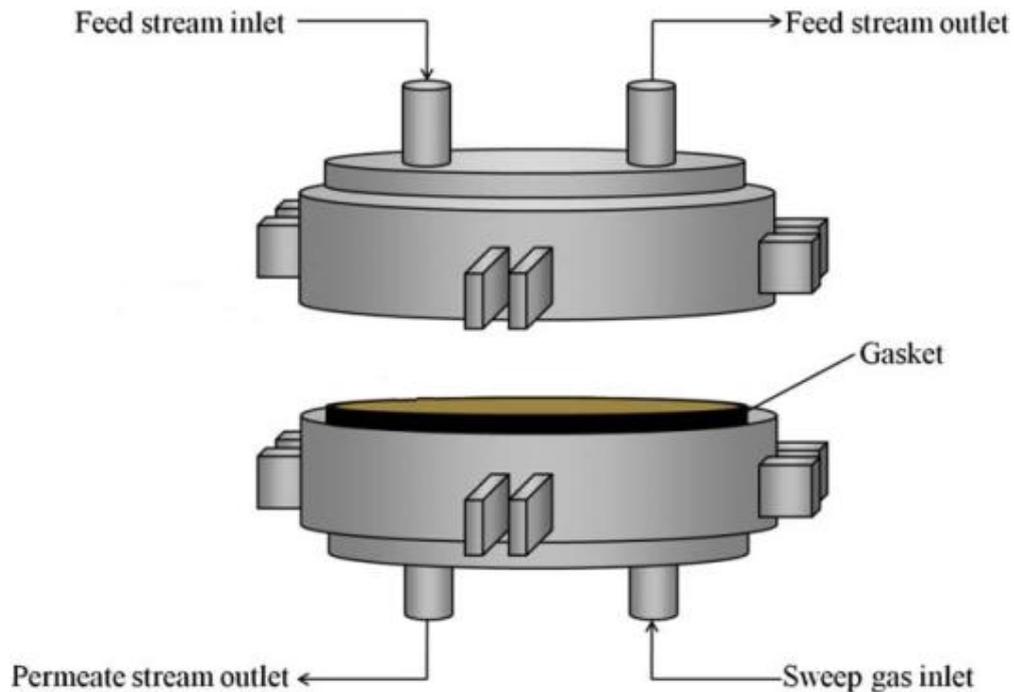


Figura 2. 14. Diagrama de una celda de permeación.

La membrana, con un área efectiva de $39,6 \text{ cm}^2$, se colocará entre dos juntas de caucho en el compartimento inferior de forma que se permita el cierre hermético de la celda para así impedir la posibilidad de fugas. Una vez cerrada la celda, las dos cámaras quedarán separadas únicamente por la membrana.

Tanto en la zona inferior como en la zona superior hay dos conexiones, una de entrada y otra de salida. Por lo general a lo largo de todos los experimentos realizados, en la cámara superior entra la corriente de alimentación con propano y propileno y saldrá el retenido. Mientras que en el compartimento inferior entra el nitrógeno que arrastrará los gases que atraviesan la membrana obteniendo la corriente de permeado en la salida de la cámara inferior.

Las corrientes del proceso circulan por el interior de un sistema de tuberías instalado en el sistema experimental que está formado por tubos de acero inoxidable con un diámetro de 1/8 de pulgada.

Baño termostático (6):

Para la realización de experimentos en los que se desea controlar la temperatura se ha introducido la celda de permeación en un baño de etilenglicol. La temperatura está controlada mediante un baño termostático.

Consiste en un sistema cuyo líquido refrigerante es el etilenglicol que permite mantener la temperatura del líquido en el tanque de almacenamiento constante en un valor determinado.



Figura 2.15. Baño termostático.

Transductor de presión (7)

Los transductores de presión se utilizan para el control de sistemas de presión. Además, también se pueden usar para controlar presiones en calderas y dirigirlas mediante un sistema de regulación y control. La posibilidad de dar como salida una señal normalizada permite conectar los transductores de presión a cualquier sistema de regulación, lo que ofrece al usuario un sin fin de posibilidades de uso.



Figura 2.16. Transductor de presión

Los transductores de presión se usan también para el control de sistemas de filtro o membrana, como en la elaboración de este trabajo. En caso que se genere una presión en una de las dos entradas de un transductor de presión diferencial, se indicará un valor. Es así como se puede conocer la presión a ambos lados de la membrana y saber que gradiente existe a medida que manipulamos las válvulas micrométricas.

El transductor utilizado ha sido adquirido a la marca Aplisens JSC y corresponde a un transductor de presión modelo PCE-28 capaz de medir presiones en un rango de 0 a 6 bares dando una señal de salida entre 4 y 20 mA.

Válvulas micrométricas (8)

Las válvulas micrométricas permiten aumentar o disminuir la presión tanto en el permeado como en la alimentación. De esta manera se pueden provocar gradientes de presión a ambos lados de la membrana en el interior de la celda. Al igual que las válvulas de dos y de tres vías, las válvulas micrométricas han sido suministradas por la firma Hoke.



Figura 2.17. *Válvula micrométrica.*

Cromatógrafo de gases (9)

Se trata de un cromatógrafo HP 6890 (Agilent) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna semicapilar HP Al/S de 30 m de longitud y un diámetro nominal de 0.53 mm. Como gas de arrastre se ha empleado Helio. En la **Figura 2.18**, puede verse el cromatógrafo de gases utilizado durante los experimentos.



Figura 2.18. Cromatógrafo de gases Utilizado en la experimentación.

En páginas siguientes, apartado 2.5, se explicará más en detalle los fundamentos de la cromatografía de gases y cómo con la ayuda de este equipo ha sido posible conocer la composición de las corrientes gaseosas del sistema en cualquier momento.

Toma de muestras

A lo largo del montaje experimental han sido instalados en puntos estratégicos unos dispositivos para la toma de muestras. Este tipo de dispositivo trata de un sistema que incorpora un septum, a través del cual se puede introducir una jeringa y realizar la toma de muestra para que ésta sea analizada en el cromatógrafo.



Figura 2.19. Toma de muestras.



Figura 2.20. Jeringa

Se sitúan dos tomas de muestra. La primera, en la corriente de alimentación a la celda, permite analizar la composición de la mezcla propano/propileno que se va a introducir y la segunda, en la corriente de permeado que sale de la celda, para analizar la composición de dicha corriente y así poder estudiar el rendimiento de la membrana en la separación propano/propileno.

Cronómetro:

El cronómetro se emplea para controlar los tiempos a los cuales se realiza cada toma de muestra, así como la duración total de cada experimento.



Figura 2.21. *Cronómetro*

2.3. SECUENCIA EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudiarán los flujos y selectividades obtenidos en la celda de permeación para distintas composiciones de membrana, compuestas por un polímero (PVDF-HFP), un líquido iónico (BMImBF₄), y una sal de plata (AgBF₄). Los reactivos se disuelven en THF y se mezclan, posteriormente el disolvente orgánico se evapora en el horno de vacío obteniéndose de esa forma la síntesis de la membrana.

El polímero proporciona a la membrana una serie de propiedades físicas y mecánicas de gran importancia para su operatividad mientras que el líquido iónico mejora las condiciones de difusión de los gases a través de la misma. La sal de plata deberá actuar como portador para la olefina (propileno), influyendo en su permeabilidad en gran medida, haciendo la membrana mucho más selectiva hacia este compuesto.

Debido a la importancia que tienen las propiedades térmicas y mecánicas de la membrana, así como su estructura y configuración interna, se han llevado a cabo diferentes experimentos de caracterización de las membranas. Se realizaron diferentes técnicas de caracterización en varias membranas con diferentes composiciones:

- Ensayos de tracción (ET)
- Microscopia de luz polarizada (PLM)
- Análisis termo gravimétricos (TG)
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. (FTIR)

Por otro lado, se espera que variando la proporción de cada uno de los reactivos que forman la membrana, se obtengan distintos flujos de propano y propileno a través de la misma, y por lo tanto diferentes selectividades. Con el fin de estudiar la influencia de la composición de la membrana se realizarán diferentes experimentos en la celda de permeación.

Además se llevaron a cabo otros experimentos en la celda para estudiar la influencia de diferentes variables de operación en la permeabilidad de propano y propileno en la membrana. Las variables que se analizarán son el caudal de gas de arrastre, la presión y la temperatura del sistema. También se realizará un experimento para estudiar la estabilidad de este tipo de membranas haciendo trabajar una de ellas durante un periodo largo de tiempo.

Con estos experimentos se pretende conocer cómo afectan estas variables a la separación propano/propileno mediante el proceso que se desarrolla en este trabajo así como la viabilidad de esta tecnología en condiciones similares a las de corrientes C₃H₆/C₃H₈ industriales.

2.3.1. Experimentos de caracterización.

Se sintetizarán membranas con diferentes composiciones con el fin de realizar las diferentes técnicas de caracterización. El objetivo es conocer las propiedades de las membranas y la influencia de la composición de las mismas en su estructura y por lo tanto en sus propiedades.

A continuación se muestra una tabla con las diferentes composiciones de membrana que se analizarán con cada técnica de caracterización. El peso total (correspondiente a la suma de PVDF-HFP y BMImBF₄) de todas las membranas fabricadas para este propósito es de 1 gramo, a excepción de las creadas para los ensayos de tracción cuyo peso es de 5 gramos. Debido a la necesidad de satisfacer las dimensiones que ha de tener la probeta que se examinará en los ensayos de tracción

Tabla 2.1. *Secuencia experimental de los experimentos de caracterización. Ensayo de tracción (ET). Microscopía de luz polarizada (PLM). Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Termogravimetría (TGA)*

Caracterización				
PVDF-HFP/ BMImBF ₄ %	ET	PLM	TGA	FTIR
0/100		•	•	•
35/65	•	•	•	•
50/50	•	•	•	•
65/35	•	•	•	•
80/20	•	•	•	•
100/0	•	•	•	•

Como se puede observar en la **Tabla 2.1**, para estos experimentos las membranas utilizadas se sintetizarán sin añadir la sal de plata, únicamente con el líquido iónico y el polímero. Esto se debe a que en estas pruebas se desea estudiar propiedades de la membrana en las que no influirá en absoluto la sal de plata.

2.3.2. Experimentos de permeación.

Con los experimentos de permeación en la celda se pretende obtener la máxima información posible acerca de la separación propano/propileno mediante las membranas fabricadas para este propósito. Para ello se estudiará la permeabilidad de la membrana para ambos gases, sus flujos y la selectividad de la membrana hacia el propileno.

Las condiciones de operación fijadas para todos los experimentos que se presentan a continuación fueron: temperatura de 293 K en la celda, un caudal de alimentación de 20 ml/min con fracciones molares de 0,5 para el propano y el propileno en la corriente de alimentación, 1 bar de presión tanto en la alimentación como en el permeado y un caudal de gas de arrastre de 20 ml/min de N₂. Para estudiar la influencia de las variables, se varió cada una de ellas fijando el resto de las condiciones en los valores citados en este párrafo.

En primer lugar se programaron una serie de experimentos, recogidos en la **Tabla 2.2**, en los que se planea estudiar la influencia de la composición de la membrana en la permeabilidad de propano y propileno. Para ello se realizaron experimentos con membranas con diferentes relaciones PVDF-HFP/BMI₄BF₄. Primero sin añadir sal de plata y posteriormente añadiendo 0,2 gr de AgBF₄ para cada caso.

Tabla 2.2. Experimentos de permeación – Fracción PVDF-HFP/BMI₄BF₄

Composición membrana	
PVDF-HFP/BMI ₄ BF ₄ %	AgBF ₄ (g)
35/65	0
	0,2
50/50	0
	0,2
65/35	0
	0,2
80/20	0
	0,2
100/0	0
	0,2

Con las mismas condiciones que en los experimentos anteriores, se examinará la influencia del caudal de gas de arrastre en los flujos de ambos gases. Para ello se realizarán experimentos desde 0 ml/min a 20 ml/min de N₂ con un intervalo de 2,5ml/min con una membrana de 80% PVDF-HFP y 20% BMI₄BF₄ y 0,6g de AgBF₄.

También se comprobará la estabilidad de las membranas, para lo que se tendrá operando una membrana (80% PVDF-HFP/20% BMI₄BF₄ y 0,6g de AgBF₄) durante 240 horas (10 días).

El efecto de la presión de alimentación en la permeabilidad y en los flujos de C_3H_6 y C_3H_8 será investigado para un rango de presiones de 0,5 a 3 bares con intervalos de 0,5 bares en membranas con una composición de 80% de PVDF-HFP y 20% de BMImBF₄ y diferentes concentraciones de sal de plata.

Por último, se estudiará la influencia de la cantidad de plata y de la temperatura en la permeabilidad y flujos de propano y propileno. Se experimentará con varias membranas de proporciones 80% PVDF-HFP/20% BMImBF₄. En la **Tabla 2.3** se recoge la planificación para dichos experimentos.

Tabla 2.3. Experimentos de permeación –Cantidad de AgBF₄ y Temperatura

Cantidad AgBF ₄ -Temperatura		
PVDF-HFP/ BMImBF ₄ %	AgBF ₄ (gr)	T(°C)
80/20	0	20
		30
		40
		50
	0,2	20
		30
		40
		50
	0,4	20
		30
		40
		50
	0,6	20
		30
		40
		50
	0,8	20
		30
		40
		50

2.4. DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO TIPO

En primer lugar, antes de realizar cada experimento en la celda de permeación, se debe sintetizar la membrana con las proporciones que se desean en cada caso. A continuación se explica el procedimiento experimental para sintetizar una membrana.

Síntesis de membrana

Para todas las membranas fabricadas a lo largo de la experimentación, a excepción de las sintetizadas para los ensayos de tracción, la suma de las cantidades de PVDF-HFP y BmimBF₄ que formarán la membrana es de un gramo. Si por ejemplo se quiere sintetizar una membrana de proporciones 50/50 (PVDF-HFP/BmimBF₄) con 0,6 g de AgBF₄ tendremos 0,5g de PVDF-HFP y 0,5g de BmimBF₄ y los 0,6 g de sal de plata. De forma los gramos de polímero líquido iónico suman uno.

Se comienza pesando la cantidad de polímero deseada, 0,5g en nuestro ejemplo, en la balanza analítica. Se realiza la pesada directamente en un vial, en el cual, una vez finalizada la pesada, se añaden 10 ml de THF (Tetrahidrofurano) con una micropipeta. En el vial se introduce un imán de teflón antes de cerrarlo para que se pueda agitar en la placa calefactora, así se consigue disolver el polímero en el THF. La mezcla necesitará alcanzar los 40 °C durante 8 horas para disolverse completamente.

En otro vial se pesa el líquido iónico y la cantidad fijada de sal de plata. Dicho vial se cubre con papel de aluminio para evitar que la sal de plata sea alcanzada por la luz y se reduzca, ya que perdería las propiedades por las que se ha decidido usarla como carrier.

En el momento que el polímero del primer vial esté totalmente disuelto en el disolvente, se vierte el contenido de este sobre el segundo vial que contiene el líquido iónico con la sal de plata. La mezcla se agita en la placa durante 5 minutos hasta tener una mezcla completamente homogénea.

Por último, se vierte el contenido del precursor de la membrana sobre una placa petri, la cual se introduce al horno de vacío durante 24 horas a 25 °C y 300 mbar de presión para evaporar el THF y conseguir la síntesis de la membrana.

Una vez sintetizada la membrana, se realiza el experimento en la celda de permeación. En el apartado posterior se explica un ejemplo de cómo se ha trabajado en el laboratorio durante el desarrollo de un experimento de este tipo.

Experimento de permeación

En primer lugar se acopla la membrana a la celda de permeación con sus respectivas juntas de caucho, asegurándose de que esté bien fijada y no haya sido dañada al instalarla. En la **Figura 2.22** se muestra una fotografía de cómo queda la membrana una vez acoplada a la celda. A continuación se monta la celda apretándola lo suficiente para que quede herméticamente cerrada.



Figura 2.22. Fotografía de la celda con una membrana acoplada.

Con la membrana ya instalada en la celda, se abren las botellas de gases y sus respectivos manorreductores hasta que marcan una presión de entre 3 y 4 bares. Se enciende la campana extractora de forma que elimine tanto las salidas de gases como todos los gases que pudieran escapar.

El sistema experimental utilizado ha sido acoplado a un software informático utilizado en trabajos previos del departamento. De esta forma algunas variables del proceso se pueden controlar, manipular y fijar automáticamente desde dicho programa. En la **Figura 2.23** se muestra una imagen del software utilizado. Desde dicho programa se podrán controlar los caudales máxicos de entrada de propano y propileno así como la temperatura del baño termostático de etilenglicol en los experimentos que se ha estudiado la influencia de la temperatura.

Para la puesta en marcha del proceso, se fijan desde el software los caudales máxicos de propano y propileno, normalmente 10 ml/min de cada uno para tener una mezcla en la alimentación de fracciones molares de 0,5 tanto para el propano como para el propileno. Además se marca en el controlador máxico de nitrógeno un caudal de 20 ml/min. Con esta cantidad de gas de arrastre se ha trabajado la mayor parte del tiempo ya que es un caudal que asegura que todo el gas que ha sido capaz de permear a través de la membrana sea arrastrado fuera de la celda.

Es importante también poner en marcha el cronómetro justo en el momento que se ha puesto en marcha el experimento y asegurarse de que no hay fugas de gases en el proceso.

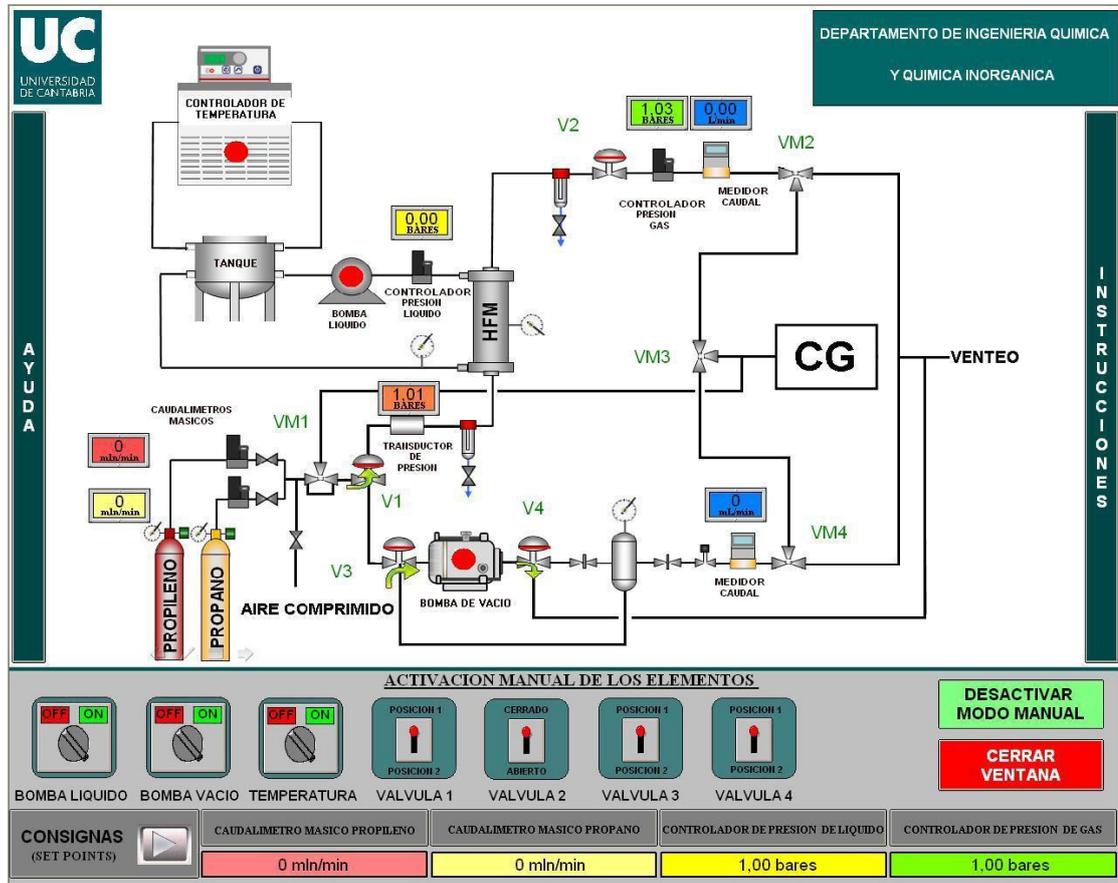


Figura 2.23. SCADAUC. Software informático utilizado en experimentos de permeación.

La composición del permeado a la salida del equipo es medida mediante cromatografía de gases realizando análisis periódicos (al principio cada 30 minutos, al final cada 1 hora). También cada cierto tiempo se hace un análisis de la corriente de entrada para asegurarse de que la composición de dicha corriente se ajuste a lo que realmente se requiere.

Para calcular los flujos de propano y propileno a través de la membrana, se parte de la composición del permeado, y se considera que su caudal es prácticamente igual que el caudal de gas de arrastre, el cual es mucho mayor que el flujo de propileno a través de la membrana para asegurar que realmente se está arrastrando todo el gas que es capaz de atravesar la membrana. Primero, se convierte el caudal de N_2 (ml/min) a unidades molares (mol/s) con la ayuda de la ecuación de los gases ideales, después se multiplica por la fracción molar de cada uno de los gases en el permeado y se divide por el área efectiva de la membrana, obteniendo los flujos J (mol/m²/s) de propano y propileno que servirán posteriormente para calcular la permeabilidad de la membrana.

En el momento que el sistema se haya estabilizado se pueden empezar a manipular las variables de operación. En el caso de la temperatura, una vez introducida la celda en el baño de etilenglicol, basta con encender el baño en el Software e indicar los valores de temperatura. Se realizarán varias medidas de la composición en la salida para asegurarse que el valor que se tome como bueno corresponda a un valor estabilizado.

En los experimentos que se desee variar la presión, habrá que manipular las válvulas micrométricas hasta alcanzar la presión deseada, tanto para la cámara superior de la celda como para la inferior. Los valores de presión serán mostrados por un display conectado a los transductores instalados en el sistema experimental. Al igual que para la temperatura se realizarán varios análisis en el cromatógrafo para cada valor de presión de modo que el valor tomado esté estabilizado.

Una vez se haya finalizado el experimento, antes de abrir la celda, se deben poner en cero todos los puntos de consigna de los controladores másicos de forma que dejen de entrar los gases al sistema, además de apagar el baño termostático en caso de que estuviese encendido. Posteriormente se cierran las botellas de gases y se apaga el cromatógrafo de gases

Después de realizar estas operaciones, se abre la celda y se extrae la membrana. Por último, después de examinar la membrana en busca de cualquier tipo de anomalía, se mide el espesor con la ayuda de un micrómetro Mitutoyo Digmatic Series 369. Aproximadamente el espesor de las membranas será de ± 0.001 mm.

Las permeabilidades experimentales de cada gas se calcularán de acuerdo a la ecuación 1:

$$J_i = P_{m,i} \frac{\Delta P_i}{\delta} \quad \text{ec. (1)}$$

Donde J_i es el flujo de la especie i (C_3H_6 o C_3H_8) a través de la membrana, $P_{m,i}$ es la permeabilidad de cada gas, ΔP_i es el gradiente de la presión parcial de cada gas entre la cámara superior e inferior de la celda y δ es el espesor de la membrana.

Con el fin de comprobar la reproducibilidad de los experimentos se ha realizado cada uno de ellos por duplicado y se ha calculado la desviación estándar entre los experimentos utilizando la **ecuación 2**:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{J_{C_3H_x} - J'_{C_3H_x}}{J_{C_3H_x}} \right)^2}{n-1}} \quad \text{ec. (2)}$$

2.5. METODOS DE ANALISIS. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La técnica analítica empleada para conocer la composición de las mezclas de gases obtenidas de las muestras del permeado y de la alimentación es la cromatografía de gases.

2.5.1. Fundamento de la cromatografía de gases.

En cromatografía de gases, la influencia de la temperatura sobre la distribución del equilibrio es considerable, a diferencia de la cromatografía líquida. Por ello, la cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. En cambio, cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica separativa adecuada suele ser la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

A menudo la cromatografía de gases se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas. Una de las dificultades de esta comparación es que puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones idénticas, lo que llevaría a identificaciones erróneas.

Por otra parte, también se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes individuales presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los correspondientes patrones.

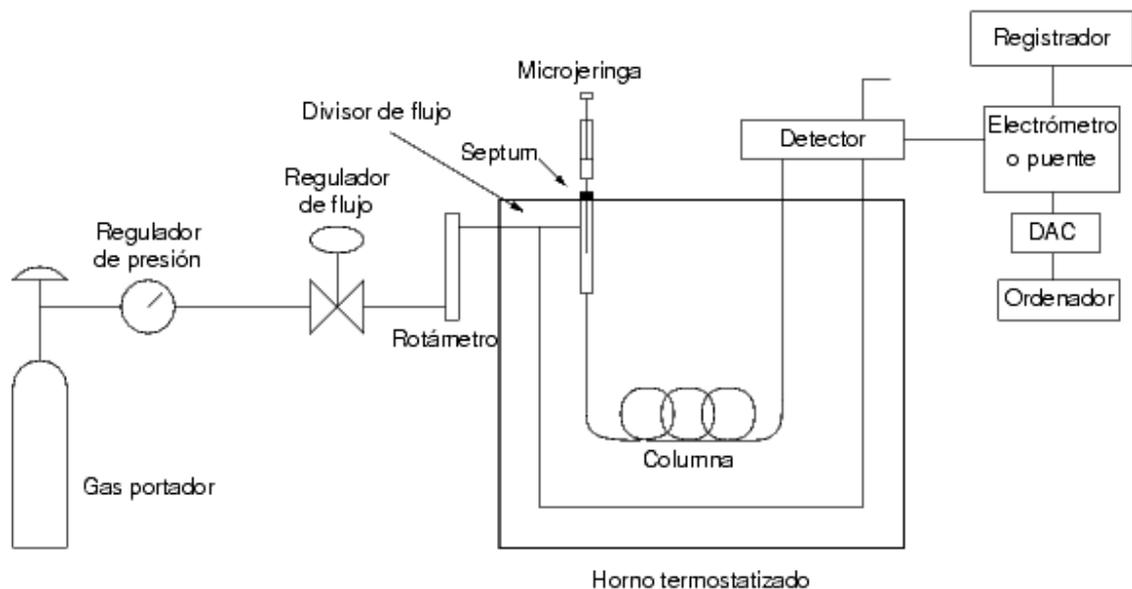


Figura 2.24. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases [16].

A tal efecto, se pueden emplear diferentes detectores basados generalmente en la medida de una determinada propiedad física de los componentes a analizar. Algunos de ellos son universales, mientras que otros resultan más selectivos y responden únicamente a algunos de los componentes de una mezcla. Pero de entre todos ellos el más aplicado en cromatografía de gases es el detector de conductividad térmica (TCD). [30]

Se basa en hacer pasar el flujo procedente de la columna cromatográfica a través de un recinto termostaticado provisto de un filamento o termistor cuya resistencia eléctrica es función de su propia temperatura. Mientras por el filamento únicamente circule gas inerte (He), la transferencia de calor será constante y no habrá variación de la temperatura ni de la resistencia eléctrica. Cuando de la columna salga el gas inerte acompañado de las sustancias separadas, al pasar esta mezcla gaseosa por el detector, variará la resistencia eléctrica del filamento como consecuencia de la modificación de la conductividad térmica del gas que lo atraviesa.

2.5.2. Identificación cromatográfica de los compuestos.

Para identificar la composición de una muestra, una vez que esta se ha tomado del sistema con una jeringa, esta se inyecta manualmente a través de un septum de goma en el puerto de inyección a temperatura elevada del cromatógrafo. La muestra inyectada es arrastrada por el Helio que actúa como gas inerte y que está continuamente circulando a través del cromatógrafo. Dentro de la columna capilar ocurre la separación de los distintos compuestos y estos pasan al final por un detector que registra una variación en la conductividad térmica generando así los picos en el cromatograma, cada uno de ellos con un tiempo de retención distinto, lo que permite identificar cada compuesto.

Es común que algunos gases distintos generen cromatogramas parecidos, por lo que es importante realizar un análisis previo de los compuestos que se van a estudiar de manera que se eviten confusiones durante la identificación cromatográfica de los compuestos. Durante el trascurso de este trabajo se han utilizado tres gases: propano, propileno y nitrógeno; así que se generarán tres picos diferentes en el cromatograma, uno para cada compuesto.

En las muestras de permeado, con una concentración de N₂ mucho mayor que para los otros gases, se tendrá un primer pico de nitrógeno seguido de otros dos con un área mucho menor que corresponderán al propano y propileno en este mismo orden.

Cada pico tendrá un área a partir del cual es posible calcular la composición de los compuestos en la mezcla. El mismo cromatógrafo nos da unos valores para las áreas de cada pico, de forma que la composición para cada uno de los gases se puede determinar a partir de la **ecuación 3**.

$$x_{C_3H_6} = \frac{A_{C_3H_6}}{A_{N_2} + A_{C_3H_6} + A_{C_3H_8}} \quad (\text{ec.3})$$

3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este tercer apartado se presentarán los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo. Además se discutirán dichos resultados y se compararán con los resultados obtenidos por otros autores que hayan realizado estudios similares a los que se presentan en este proyecto.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

La caracterización de las membranas con las que se pretende llevar a cabo la separación de mezclas propano/propileno se ha realizado mediante diferentes técnicas. Como se ha comentado anteriormente, las técnicas de caracterización utilizadas han sido: ensayos de tracción, microscopía de luz polarizada, termogravimetrías y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Con ellas se pretende conocer la estabilidad térmica y mecánica de las membranas así como sus propiedades estructurales y las posibles interacciones entre el PVDF-HFP y el BMImBF₄ que forman la membrana. A continuación se exponen los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas.

3.1.1. Ensayos de tracción (E.T.)

La resistencia mecánica de las membranas ha sido evaluada mediante ensayos de tracción. Se ha estudiado la influencia de la composición de la membrana (% PVDF-HFP, % BMImBF₄) en los parámetros característicos de esta prueba. El esfuerzo en fluencia, la resistencia a la tracción o la deformación de la membrana tanto en el punto de fluencia como en la ruptura de la membrana han sido calculados para diferentes membranas con composiciones en un rango de 35-100% de polímero.

- Esfuerzo en fluencia (σ_Y): Esfuerzo máximo que se puede desarrollar en un material sin causar una deformación plástica. Es el esfuerzo en el que un material exhibe una deformación permanente específica y es una aproximación práctica de límite elástico.
- Resistencia a tracción (σ_M): Máximo esfuerzo de tracción que un cuerpo puede soportar antes de romperse. Es sinónimo de carga de rotura por tracción.
- Alargamiento en fluencia (ϵ_Y): Se trata de la variación de longitud en la probeta en el punto de fluencia. Es decir, la capacidad que tiene de deformarse elásticamente un material, volviendo a su estado inicial una vez se deje de aplicar la carga. Corresponde con el primer intervalo del diagrama cuyo comportamiento se ajusta a una recta definida por la ley de

Hooke, $\sigma = E\varepsilon$, donde E es el conocido Módulo de elasticidad del material, σ la tensión aplicada y ε la deformación del material calculada como $\varepsilon = \Delta L/L_0$.

- Alargamiento en rotura (ε_M): Es la variación permanente de longitud ΔL , respecto a la longitud inicial después de la rotura de la probeta. Se puede expresar en unidades de longitud (mm) o en términos de deformación ($\varepsilon = \Delta L/L_0$).

En la **Figura 3.1** se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de tracción realizados durante este trabajo. Se puede observar, que la primera parte del diagrama se ajusta a una recta, dicho intervalo corresponde al campo elástico del material. Posteriormente, una vez sobrepasado el punto de fluencia, la membrana se deforma plásticamente hasta el punto de rotura.

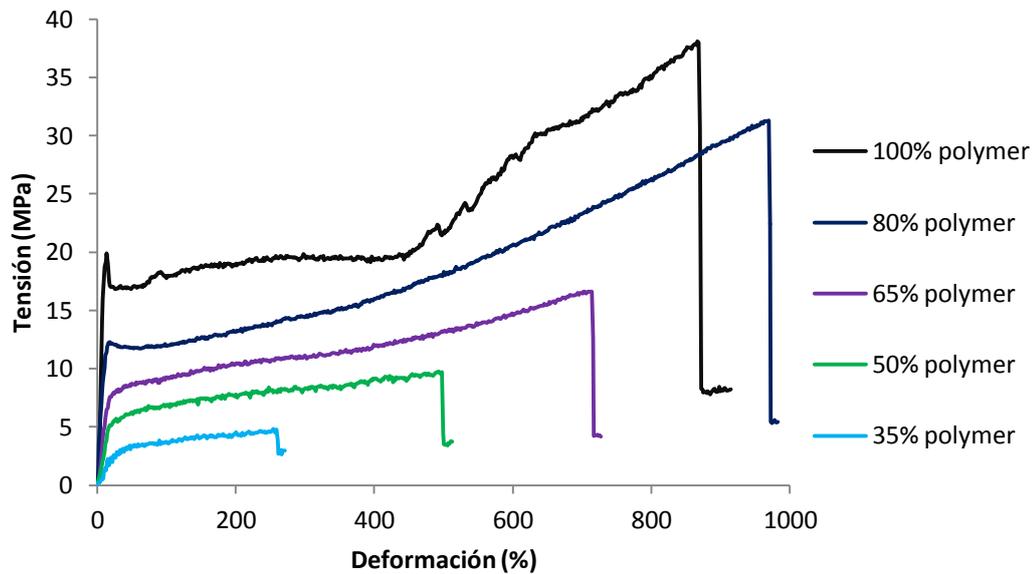


Figura 3.1. Diagrama tensión-deformación obtenidos en los ensayos de tracción para las membranas compuestas de PVDF-HFP/ BMIImBF₄.

En el diagrama se puede ver que la deformación elástica es prácticamente despreciable respecto a la deformación plástica, comportamiento habitual en materiales poliméricos. En la **Tabla 3.1** se recogen los valores numéricos para los parámetros mecánicos obtenidos en los ensayos de tracción.

Tabla 3.1. *Parámetros mecánicos de las membranas compuestas de PVDF-HFP/BMI_mBF₄*

%polimero	%IL	σ_Y (Mpa)	σ_M (Mpa)	ϵ in σ_Y (%)	ϵ in σ_M (%)	E (Mpa)
100	0	20,5	47,2	13,7	868	1,50
80	20	11,9	29,8	18,7	985	0,64
65	35	7,81	17,4	19,5	693	0,40
50	50	5,61	10,0	22,5	494	0,25
35	65	0,75	4,62	6,02	195	0,12

Se ha observado que el esfuerzo en fluencia (σ_Y) y la resistencia a tracción (σ_M) aumentan al aumentar la cantidad de polímero, comportamiento similar al publicado por Chen et al. [32] para membranas compuestas por mezclas PVDF/[EMIm][B(CN)₄].

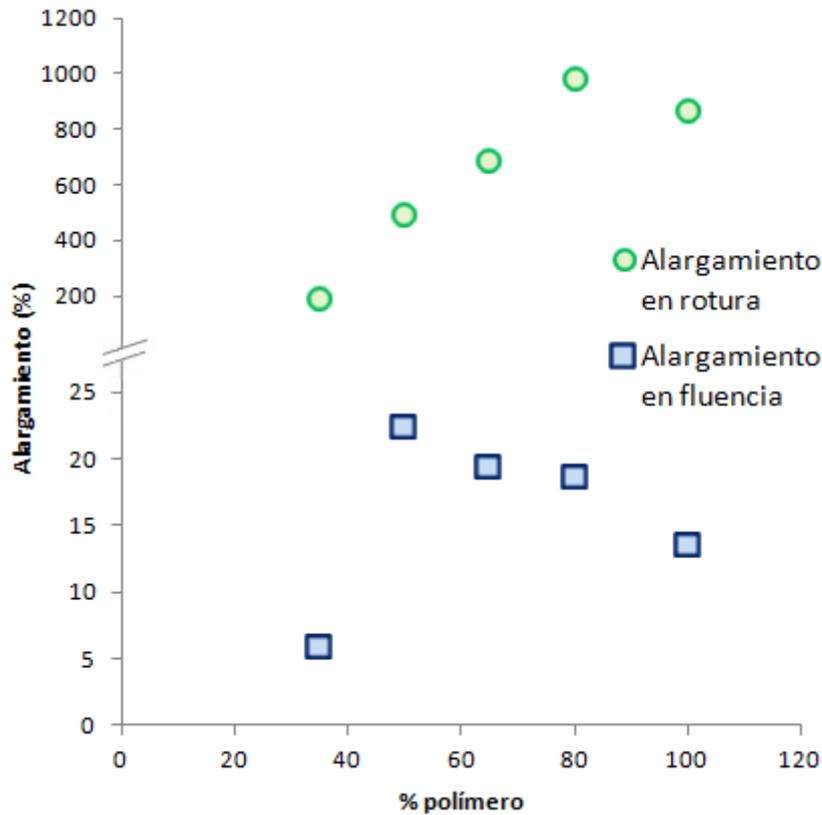


Figura 3.2. *Esfuerzo en fluencia y resistencia a tracción*

Por otro lado, el alargamiento en rotura (ϵ_M) también aumenta al aumentar la cantidad de polímero, pero en cambio, presenta un máximo para el 80% de polímero siendo menor el alargamiento que presentan las membranas con 100% de PVDF-HFP. El alargamiento en fluencia presenta un comportamiento diferente al que presentan el resto de parámetros, ya que a diferencia del resto no aumenta

con la cantidad de polímero en las membranas sino que lo aumenta con la cantidad de IL, hasta que alcanza el 65% de líquido iónico en la membrana momento en el que se reduce en gran medida. Esto quiere decir, que cuanto más polímero tenga la membrana menos puede deformarse elásticamente, pero existe un punto en torno al 35% de polímero que la membrana sufre un cambio en dicha tendencia y soporta menos tensión antes de alcanzar el punto de fluencia.

No obstante, aunque al añadir el líquido iónico en el interior de la matriz polimérica se comprometan las propiedades mecánicas de las membranas, después de analizar los resultados obtenidos en los ensayos de tracción se puede asegurar que la resistencia mecánica de una membrana formada por 80% PVDF-HFP y 20% BMImBF₄ es lo suficientemente alta para prevenir la ruptura de la membrana bajo las condiciones de operación de este trabajo.

3.1.2. Microscopia de luz polarizada (PLM)

En este trabajo se ha usado la microscopia de luz polarizada para caracterizar la morfología de las diferentes membranas. Mediante esta técnica es posible determinar si la membrana se trata de un material homogéneo en el que únicamente se puede observar una fase o si por el contrario está formada por un sistema bifásico en el que se puedan distinguir zonas de PVDF-HFP y de BMImBF₄ y por lo tanto constituye un sistema heterogéneo. Además, es posible determinar la isotropía o anisotropía debido a que en la imagen obtenida, las zonas que se presentan más oscuras son aquellas en las que la velocidad de propagación de la luz no es igual a lo largo de la sección de la membrana y por lo tanto son anisótropas. Las zonas más claras coinciden con puntos de la membrana donde toda la sección propaga la luz a igual velocidad presentándose isotropía.

En la **Figura 3.3** se presentan las imágenes obtenidas para el PVDF-HFP, el BMImBF₄ y para varias membranas con diferentes proporciones de polímero y líquido iónico. Como se puede observar, las imágenes correspondientes al PVDF-HFP y al BMImBF₄ son claras y homogéneas, resultado esperado debido a que corresponden a una película formada únicamente por un material. Por otra parte, en las membranas que contienen ambos reactivos, se ve como aparecen zonas más oscuras que otras, debido a que la membrana está compuesta por dos fases y estas zonas más oscuras correspondientes a puntos de las membranas donde se encuentra la fase de líquido iónico rodeada por el polímero. A medida que disminuye la proporción de líquido iónico las zonas oscuras disminuyen en tamaño, dando a entender que las “capsulas” donde se aloja el líquido iónico son cada vez de menores dimensiones. La imagen resultante de la membrana compuesta por 80% PVDF-HFP y 20% BMImBF₄ muestra una membrana homogénea en la que no se diferencian dos fases, lo que indica la miscibilidad de los componentes destacando que el líquido iónico se encuentra incrustado en el

interior de la matriz polimérica. Se puede decir que existe un punto por debajo de esta composición (80 % polímero / 20% IL) en el que al aumentar la proporción de polímero, la membrana se presenta en una única fase de forma homogénea, y que al aumentar la proporción de líquido iónico la membrana estará formada por dos fases, la matriz polimérica y “microcápsulas” de líquido iónico.

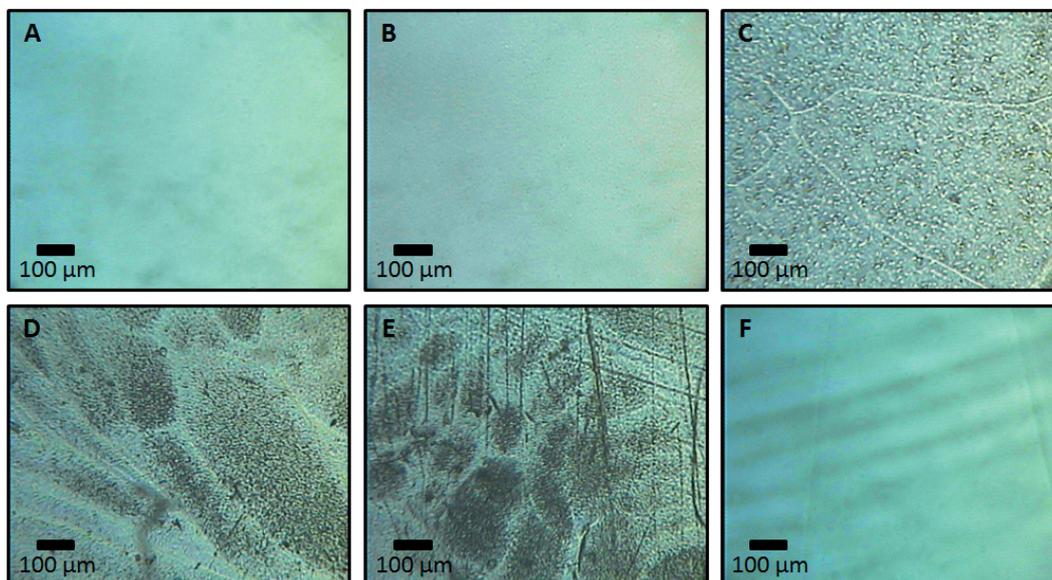


Figura 3.3. Microscopia de luz polarizada de las membranas y de los componentes puros: A) PVDF-HFP, B) 80% PVDF-HFP / 20%BMImBF₄, C) 65% PVDF-HFP / 35%BMImBF₄, D) 50% PVDF-HFP / 50%BMImBF₄, E) 35% PVDF-HFP / 65%BMImBF₄, F) BMImBF₄

3.1.3. Termogravimetría (TG)

La estabilidad térmica del PVDF-HFP, del BMImBF₄ y de las membranas compuestas por ambos han sido estudiadas mediante análisis termogravimétricos. Como resultado se obtiene un diagrama en el que se representa la pérdida de peso en tanto por ciento frente a la temperatura en grados Kelvin. Al aumentar la temperatura se llega a un punto en que la muestra comienza a perder peso de forma significativa, dicho punto corresponde con la temperatura de degradación.

En la **Figura 3.4** se muestran los termogramas resultantes de los análisis realizados. Se puede observar que tanto el polímero como el líquido iónico, comienzan a degradarse en único paso a partir de una temperatura hasta que prácticamente la muestra desaparece, siendo la masa final de la muestra inferior al 10% de la inicial. Sin embargo, las membranas sintetizadas con mezcla de polímero y líquido iónico no sufrieron tal pérdida de masa al final de la prueba (~780K), pesando las muestras al final del experimento más del 20% del peso inicial, llegando a valores cercanos al 40% para membranas compuestas por 50% y 65% de polímero, lo que puede indicar algún tipo de interacción entre ambos.

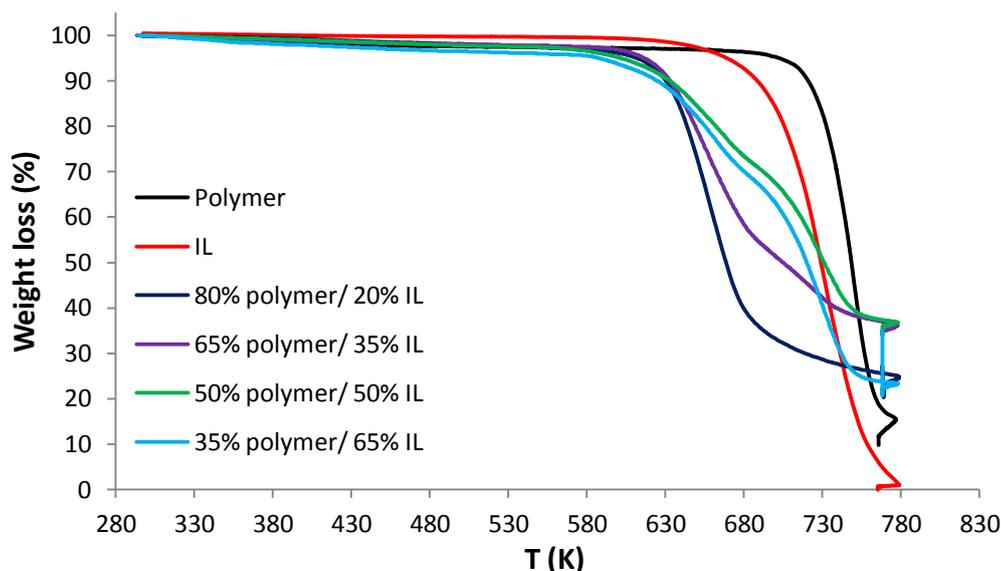


Figura 3.4. Análisis termogravimétricos de las membranas compuestas por PVDF-HFP/BMIImBF₄.

El PVDF-HFP comienza a degradarse a ~707 K mientras que el BMIImBF₄ lo hace a 661K. No obstante, y como se puede observar en la **Figura 3.5** las membranas compuestas por polímero/líquido iónico comienzan a degradarse a temperaturas en torno a los 615 K, menores que la temperatura de degradación mostrada por los componentes puros.

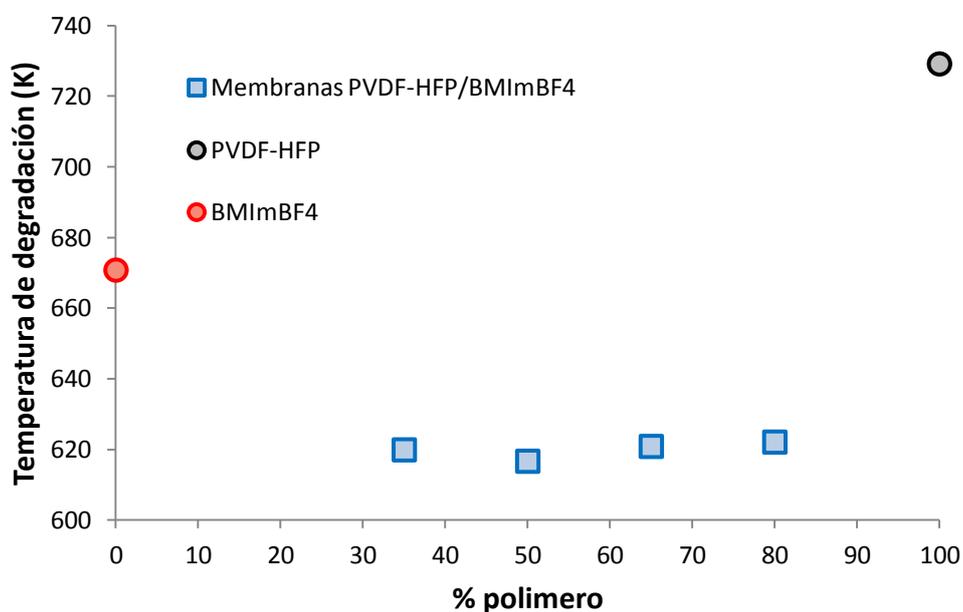


Figura 3.5. Temperaturas de degradación de las membranas compuestas por PVDF-HFP/BMIImBF₄ y de ambos reactivos puros.

El hecho de que las membranas compuestas no lleguen a degradarse completamente se debe a algún tipo de interacción o complejación entre el

BMI₄BF₄ y el PVDF-HFP, constatado por otros autores como Shalu et al. [33]. Además encontró que este tipo de membranas se descomponen mediante un mecanismo multistep o “multistep”, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos para las membranas analizadas en este trabajo.

3.1.4. Microscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Posibles interacciones entre el catión del líquido iónico y la cadena del polímero pueden darse en las membranas compuestas por PVDF-HFP y BMI₄BF₄. En este trabajo esas posibles interacciones han sido investigadas mediante microscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR del PVDF-HFP puro, del BMI₄BF₄ puro, y de las membranas compuestas con diferentes proporciones de polímero y líquido iónico para longitudes de onda comprendidas entre 500 y 4000 cm⁻¹ se muestran en la **Figura 3.6**. Para identificar a que enlace corresponde cada pico se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica para conocer con exactitud la razón de cada uno de los picos que se muestra en el espectro FTIR [33-43]. Una vez identificadas las longitudes de onda a las que corresponde el pico de cada enlace, se constató que existen dos regiones, región-I y región-II en el espectro, que son de particular interés para la presente discusión.

Los picos en la *región I* que se localizan en la *zona 1*, 3162-3120 cm⁻¹, son debidos al catión imidazolium del líquido iónico, mientras que los picos que se encuentran en la *zona 2*, 2964-2938-2877 cm⁻¹, se corresponden a las vibraciones “stretching” de los enlaces C-H de la cadena del butil del BMI₄BF₄ (también aquellos C-H correspondientes a la cadena del polímero). Aunque a simple vista estos picos no muestran significativos cambios, Shalu et al. [33] llevó a cabo la deconvolución de los picos observando que realmente existe desplazamiento en los mismos. Esto indica que existe algún tipo de interacción entre el anillo imidazolium del BMI₄BF₄ y la cadena del polímero. Además en dicha publicación concluyeron que con bajas proporciones de líquido iónico en las membranas, la mayoría del IL compleja con el polímero y el resto está atrapado en la matriz. La cantidad de líquido iónico atrapado en “capsulas” en el interior de la membrana aumenta al aumentar la proporción del IL en la membrana, resultados que concuerdan con los obtenidos en las microscopías de luz polariza realizadas durante este trabajo.

En la *región II*, comprendida entre 960-660 cm⁻¹, existen dos zonas de discusión. Las bandas de vibración de la fase cristalina del polímero en la *zona 4* mientras que la *zona 3* abarca los picos localizados alrededor de 850 cm⁻¹ que se corresponden con las vibraciones provocadas al hacer pasar la luz infrarroja por la fase amorfa del polímero. Al añadir el BMI₄BF₄ al PVDF-HFP el pico localizado en 750 cm⁻¹ (*zona 4*) se desplaza progresivamente hasta 755 cm⁻¹ cuando la cantidad de líquido iónico aumenta. Además, los picos en 850 cm⁻¹ se

vuelven más prominentes indicando que al añadir el BMImBF_4 a la membrana provoca que incremente el comportamiento amorfo del polímero.

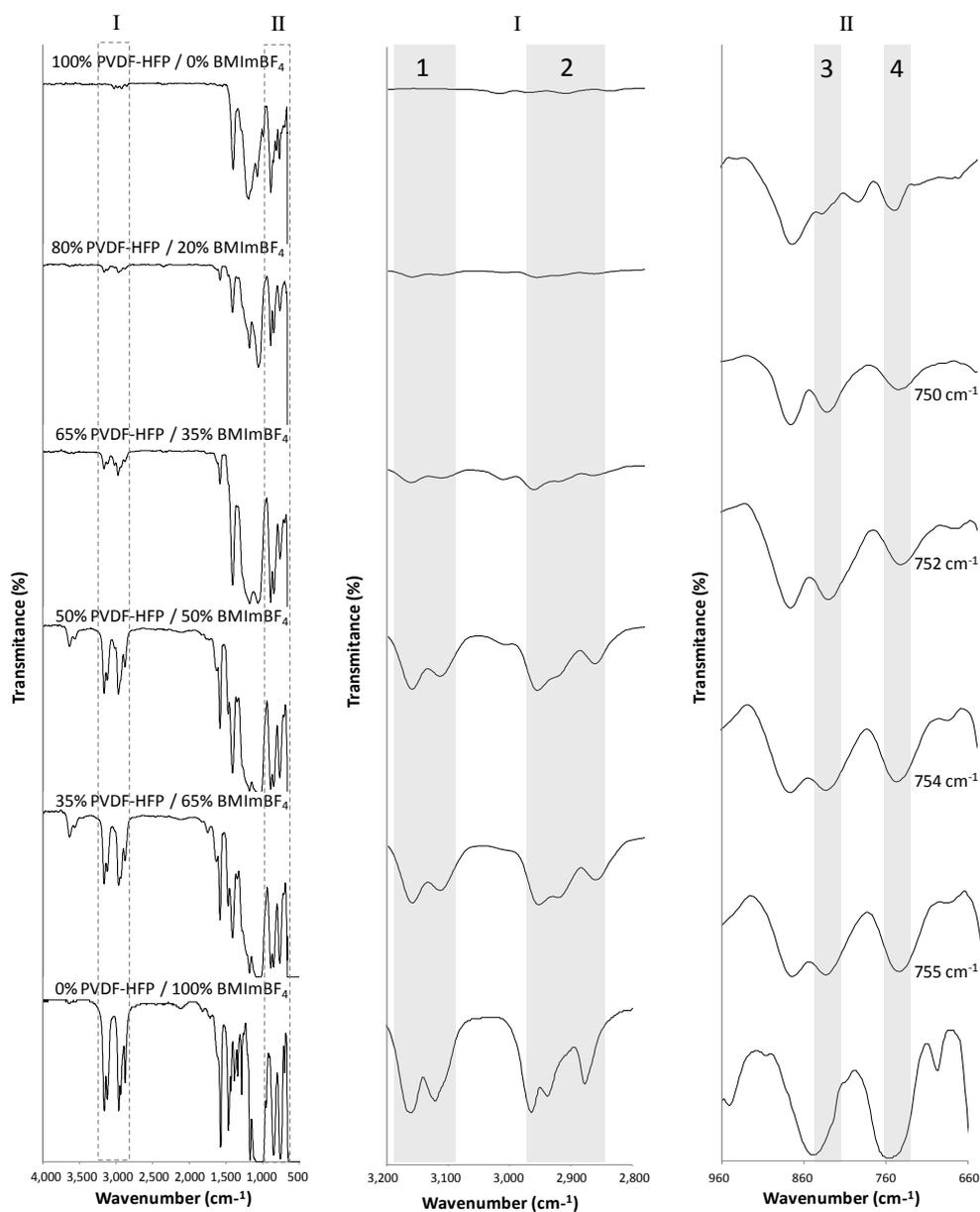


Figura 3.6. Espectro FTIR para PVDF-HFP, BMImBF_4 y para membranas compuestas por PVDF-HFP/ BMImBF_4 .

3.2. PERMEACIÓN DE GASES.

Por último se llevaron a cabo experimentos de permeación con mezclas de gases para medir las permeabilidades y determinar la selectividad de las membranas compuestas por PVDF-HFP y BImBF₄ en la separación de mezclas C₃H₈/C₃H₆. La influencia de la composición de la membrana así como las diferentes condiciones de operación tales como el caudal de gas de arrastre, la presión parcial de los gases y la temperatura en la separación propano/propileno fueron estudiadas.

3.2.1. Influencia de la composición de membrana.

Para investigar el efecto de la composición de la membrana en la permeabilidad de mezclas gaseosas propano/propileno a través de membranas compuestas por PVDF-HFP/BImBF₄/AgBF₄ se realizaron diversos experimentos en la celda de permeación. En primer lugar se estudió la influencia del porcentaje de polímero, realizando experimentos con diferentes membranas compuestas únicamente por PVDF-HFP y BImBF₄ en un rango de 35% a 100% de polímero. A los resultados conseguidos, mostrados en la **Figura 3.7**, se han añadido los puntos de 0% PVDF-HFP/100% BImBF₄ (sin AgBF₄) obtenidos para la permeabilidad de mezclas propano/propileno en membranas líquidas soportadas (SILMs) en trabajos previos [17].

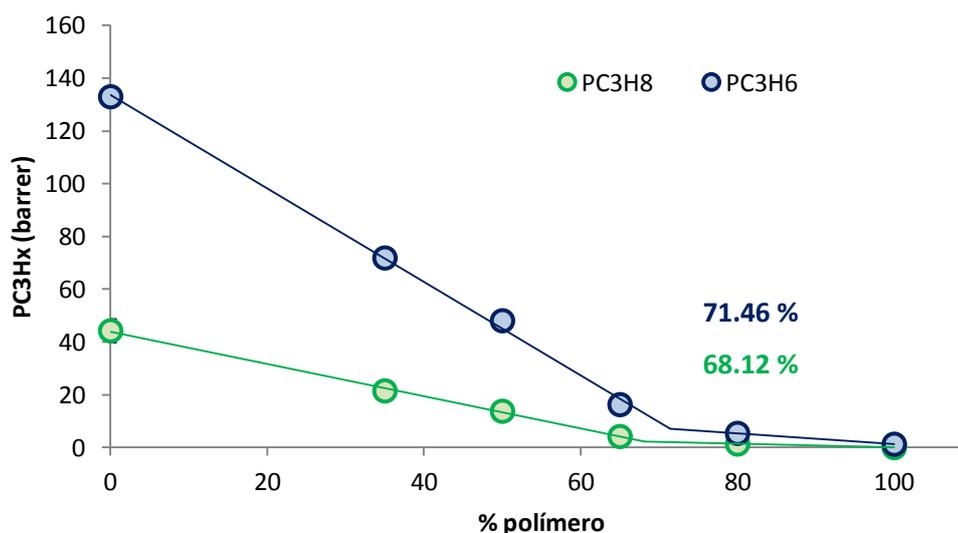


Figura 3. 7. Efecto del porcentaje de polímero en la permeabilidad de propano y propileno.

Como se puede ver en la **Figura 3.7**, la permeabilidad de ambos gases disminuye al aumentar el porcentaje de polímero en la membrana. Además la curva de permeabilidad presenta una ruptura alrededor del 70% de polímero que se acerca a los valores en los que se forman las 2 fases según se observa en la **Figura 3.3**.

Una vez analizada la influencia del porcentaje de polímero se procedió a realizar nuevos experimentos en la celda de permeación con nuevas membranas con diferentes composiciones de PVDF-HFP y BMImBF₄, esta vez añadiendo 0,2 g de AgBF₄, para estudiar la influencia de la sal de plata en la permeabilidad de las membranas. En la **Figura 3.8** se muestran los resultados obtenidos para dichos experimentos comparándolos con los resultados de las membranas sin sal de plata.

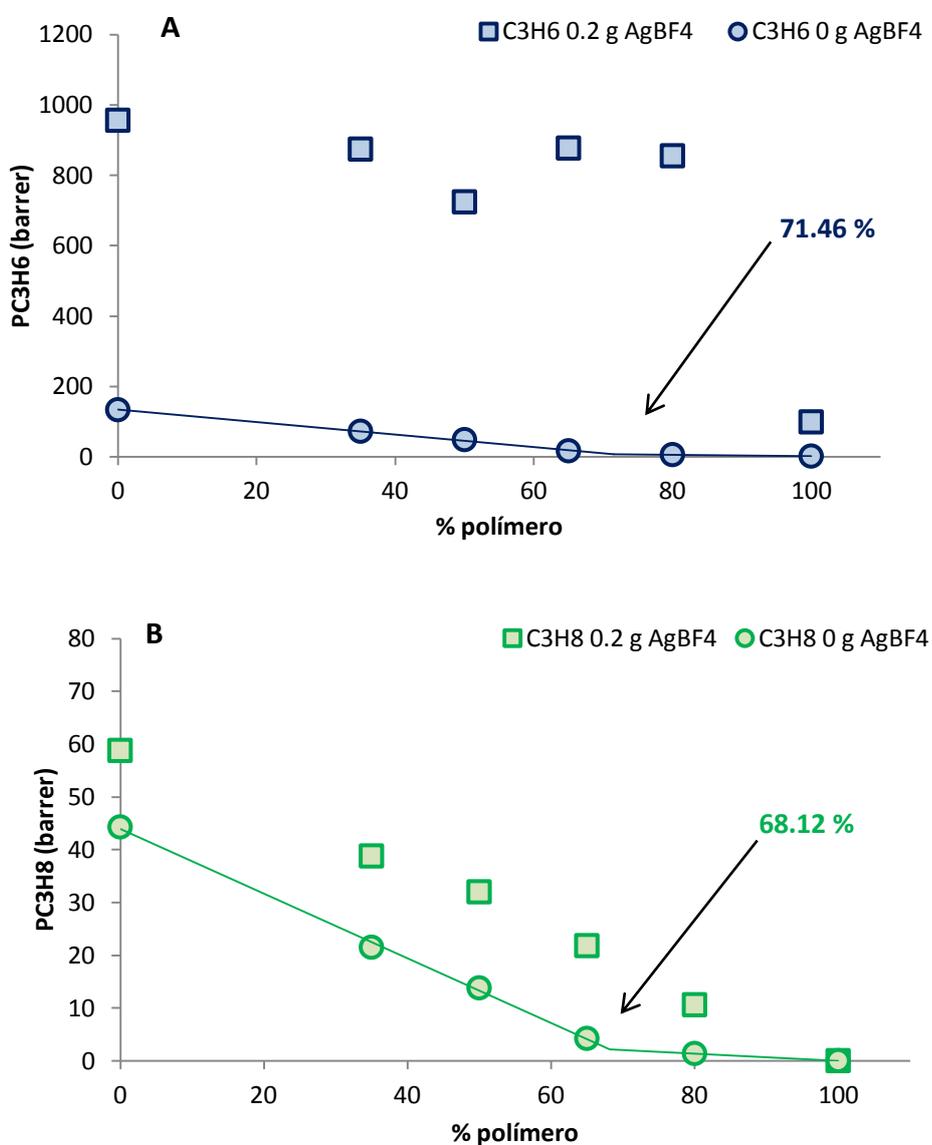


Figura 3.8. Efecto de la composición de la membrana en la permeabilidad de propileno (A) y de propano (B) a 293 K.

Al añadir 0,2 g de sal de plata, la permeabilidad de propileno (**Figura 3.8 A**) aumenta en gran medida, multiplicando prácticamente por diez la permeabilidad obtenida para las membranas compuestas por PVDF-HFP/BMImBF₄. Sin embargo se encontró que dicho aumento se ve comprometido si la membrana se compone únicamente de polímero. Este fenómeno puede ser debido a que para concentraciones de líquido iónico menores al 20% se restringe la movilidad del carrier (catión de plata), disminuyendo así el flujo de propileno a través de la membrana. Por otro lado, en la **Figura 3.8 B** se puede ver que la adición de AgBF₄ no tiene el mismo efecto sobre el propano, cuya permeabilidad aumenta ligeramente debido al efecto de arrastre provocado por el mayor flujo de propileno. Todo esto provoca un aumento de la selectividad de la membrana hacia el propileno, aumentando la eficacia de la separación.

3.2.2. Efecto del caudal de gas de arrastre.

La influencia del gas de arrastre en los flujos de propano y propileno a través de las membranas fue investigada introduciendo una membrana compuesta por 80% PVDF-HFP, 20% BMImBF₄ y 0,2 g de AgBF₄ en la celda de permeación. Como se explicó en el apartado 2.3, las condiciones del experimento fueron 293 K, con 20 ml/min en la alimentación 50/50 % v/v de propano/propileno y presión de 1 bar en todo el proceso.

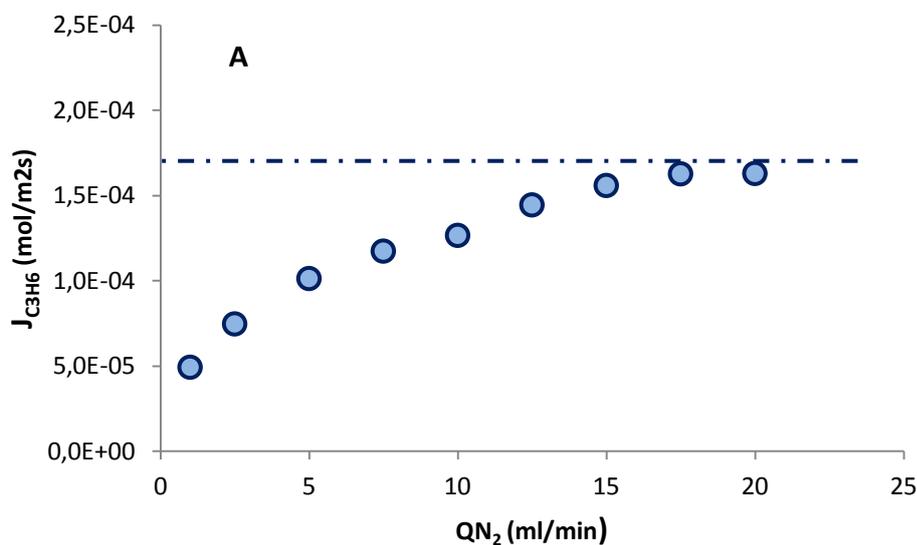


Figura 3.9. Efecto del caudal de gas de arrastre en el flujo de C₃H₆.

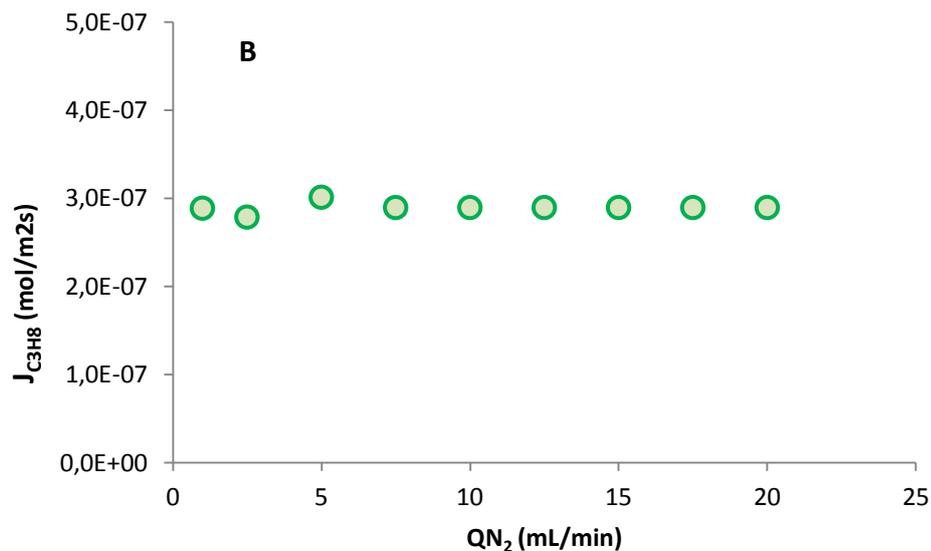


Figura 3.10. Efecto del caudal de gas de arrastre en el flujo de C_3H_8 .

Los resultados obtenidos para los flujos de propano y propileno con caudales de gas de N_2 comprendidos entre 0 y 20 ml/min se recogen en las **Figuras 3.9 y 3.10**. Aunque el flujo de propano no sufra ninguna variación, se observa que el flujo de propileno a través de la membrana aumenta asintóticamente de forma no lineal hasta alcanzar un máximo cuando se aumenta el caudal de gas de arrastre. Esto significa que la separación se ve favorecida al aumentar el caudal de gas de arrastre hasta alcanzar un valor a partir del cual no se consigue mejorar la selectividad del proceso, véase **Figura 3.11**.

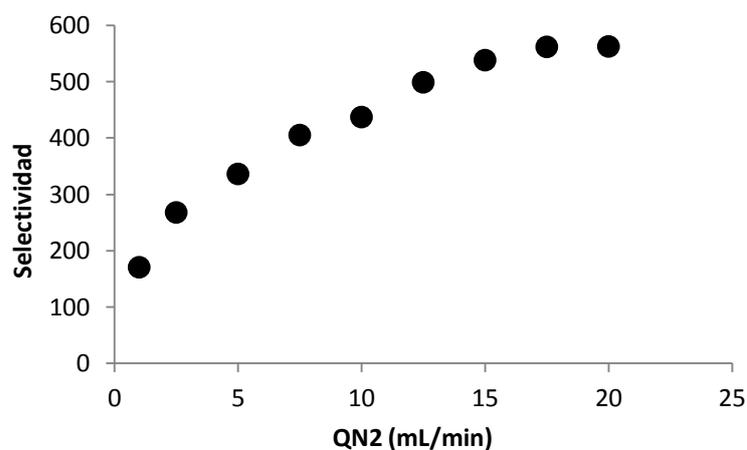


Figura 3. 11. Efecto del caudal de gas de arrastre en la selectividad de una membrana compuesta por 80% PVDF-HFP, 20% BImBF₄ y 0,2g de AgBF₄.

El efecto del caudal de gas de arrastre en procesos de separación mediante membranas ha sido ampliamente investigado en la literatura. En los estudios se concluye que un aumento en el caudal de gas de arrastre provoca que disminuya la presión parcial de propileno en el permeado debido a la disolución de las moléculas de propileno en el nitrógeno. De esta forma, el gradiente de la presión parcial de C_3H_6 a ambos lados de la membrana que actúa como fuerza impulsora del flujo de la olefina se ve incrementado, dando como resultado mayores flujos de propileno a través de la membrana. No obstante, este tipo de procesos necesita de una posterior etapa para separar el C_3H_6 del N_2 con sus propios costes de operación, principalmente asociados a la cantidad de gas que es necesario tratar. Por todas estas razones, en un caso práctico en el que se opere con una unidad de membranas de este tipo se debería encontrar el equilibrio que garantice el máximo flujo de propileno a través de la membrana sin diluir en exceso la corriente de permeado. Durante todos los experimentos realizados en este trabajo se ha utilizado un caudal de gas de arrastre que ha permitido operar con la máxima fuerza impulsora.

3.2.3. Estabilidad en el tiempo

Uno de los principales inconvenientes que presentan las membranas de transporte facilitado es la estabilidad del carrier, en este caso el catión Ag^+ , con el tiempo. Para comprobar la estabilidad de las membranas que se estudian en este trabajo se han realizado experimentos de larga duración, dejando el proceso en funcionamiento durante 10 días con una alimentación 50/50 %v/v C_3H_6/C_3H_8 a 1 bar de presión y 293 K.

La Figura 3.12 muestra la evolución de los flujos de propileno (A) y propano (B) con el tiempo, pudiéndose observar como en las primeras horas desde la puesta en marcha del proceso, los flujos de ambos gases decrecen. La principal razón se debe a que el $BMI\text{m}BF_4$ es hidrófilo, y por lo tanto durante la instalación de la membrana en la celda ésta puede captar agua que se encuentre en la atmósfera. Además pueden quedar trazas de THF en la membrana después del proceso de sintetizado. Durante las primeras 80 horas de funcionamiento, se va eliminando el agua y el THF que pueda haber en la membrana mediante evaporación y arrastre provocado por el flujo de gases a través de la misma. Como consecuencia, la movilidad de las cadenas del polímero decrece al tiempo que la viscosidad del $BMI\text{m}BF_4$ incrementa, oponiendo una mayor resistencia a la difusión de los gases a través de la membrana lo cual se ve reflejado en los flujos de propano y propileno que decrecen. Una vez se ha eliminado por completo los restos de agua y THF se alcanza un estado estacionario, más o menos a partir de las 100 horas de funcionamiento. Las membranas compuestas de $PVDF\text{-}HFP/BMI\text{m}BF_4/AgBF_4$ mostraron una estabilidad excelente manteniendo los flujos de propano y propileno en su estado estacionario en valores de $2.2 \cdot 10^{-7}$ y $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

respectivamente. Además la selectividad del proceso de separación ya estabilizada se mantuvo en valores cercanos a 545 durante los 10 días.

Por otra parte, una vez finalizados los experimentos se comprobó que el líquido iónico continuaba “atrapado” en el interior de la matriz polimérica sin que se hubiesen producido fugas o escapes y que la sal de plata no se había degradado. Todos los datos obtenidos en los experimentos realizados en la celda de permeación en el desarrollo de este proyecto fueron tomados después de 100 horas de operación para garantizar que se ha llegado al estado estacionario.

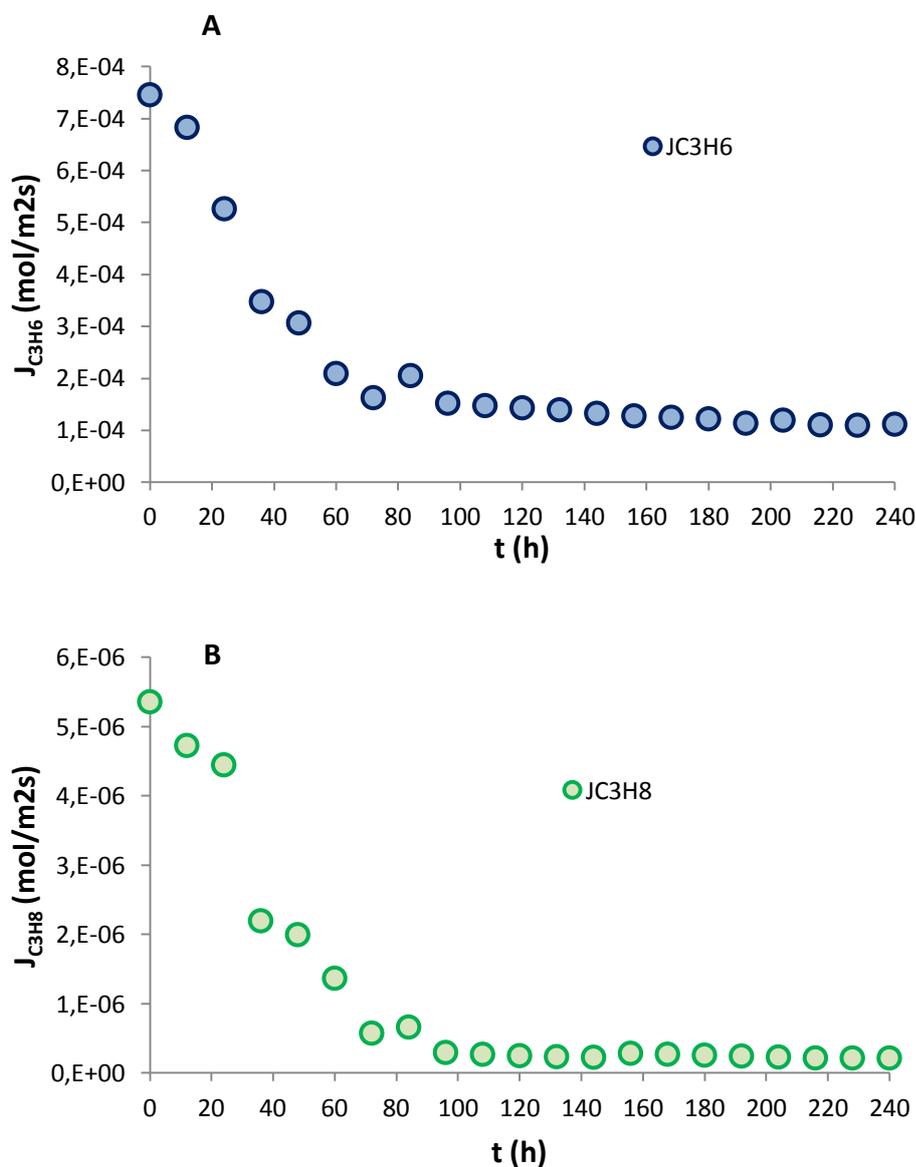


Figura 3. 12. *Flujos de propileno (A) y propano frente al tiempo de operación en una membrana 80%PVDF-HFP/20%BMIImBF₄/ 0,6 g AgBF₄ a 293 K.*

3.2.4. Efecto de la presión

El efecto de la presión en los flujos y la permeabilidad de propano y propileno fueron investigados para presiones en un rango de 0,5 a 3 bares para membranas PVDF-HFP/BMI₄ con 0,8 g de AgBF₄ y sin sal de plata a 293 K. En la **Figura 3.13** se presentan los resultados de dichos experimentos.

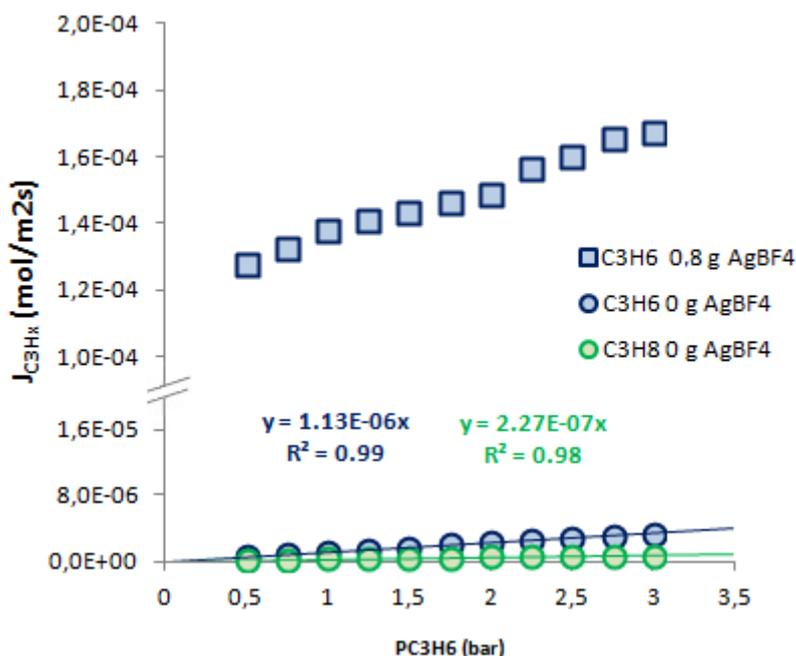


Figura 3.13. Efecto de la presión en los flujos de C_3H_6 y C_3H_8 en membranas compuestas por 80%PVDF-HFP/20% BMI₄ con distintas cantidades de AgBF₄.

Los resultados indican que los flujos de ambos gases en una membrana sin plata aumentan de forma lineal al aumentar la presión, el propano desde $1,1 \cdot 10^{-7}$ a $6,8 \cdot 10^{-7}$ mol m⁻² s⁻¹ y el propileno desde $5,6 \cdot 10^{-7}$ a $3,4 \cdot 10^{-6}$ mol m⁻² s⁻¹. Por otra parte, como se esperaba, la membrana a la que se le añadió 0,8 g de AgBF₄ presentó flujos mucho mayores de propileno debido al efecto del transporte facilitado. Sin embargo, al aumentar la presión de alimentación, solo se produjo un leve incremento en el flujo de propileno, de $1,27 \cdot 10^{-4}$ a $1,67 \cdot 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹. Esto indica que la mayoría de moléculas de plata que actúan como carrier están “ocupadas” a bajas presiones parciales de propileno. Este fenómeno demuestra que las membranas PVDF-HFP/BMI₄ con transporte facilitado podrían ser adecuadas para operar incluso con corrientes de alimentación con bajo contenido en propileno, obteniendo altos flujos de la olefina combinados con altas selectividades en la separación.

Los resultados obtenidos sugieren que el flujo de propileno a través de las membranas de transporte facilitado es suma de dos contribuciones: en primer lugar, procesos de difusión convencionales que se rigen por la ley de Fick donde

el gradiente de concentración es la fuerza impulsora, y en segundo lugar la contribución del transporte facilitado mediante sus dos mecanismos, carrier fijo y carrier móvil (**ecuación 4**), lo que coincide con los resultados obtenidos por Rabago et al. [44].

$$J_{C_3H_6} = J_{D,C_3H_6} + J_{FT,C_3H_6} = \frac{P_{C_3H_6}}{\delta} \Delta P_{C_3H_6} + J_{FT,C_3H_6} \quad (ec. 4)$$

3.2.5. Influencia de la temperatura y la concentración de plata.

Una vez estudiada la viabilidad de las membranas frente a las condiciones de operación mostradas en los apartados anteriores, se realizaron experimentos para conocer de qué forma afecta la cantidad de plata en la membrana a temperaturas comprendidas entre 293 y 323 K en la permeabilidad de C_3H_6 y C_3H_8 a través de la membrana. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 3.13** donde se representa la permeabilidad de cada gas, medida siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.3, frente a la temperatura.

Los resultados indican, como se esperaba, que un incremento en la cantidad de plata de la membrana, provoque un aumento en la permeabilidad de propileno debido a la mayor cantidad de cationes Ag^+ disponibles para complejar con moléculas de propileno y para transportarlas hacia el otro lado de la membrana mediante el mecanismo de transporte facilitado previamente explicado. Sin embargo, aunque las moléculas de propano no interaccionen con el catión de plata, se puede observar que la permeabilidad de propano también aumenta, de forma mucho menos significativa, con la cantidad de sal de plata en la membrana. Este hecho podría ser debido a causa del incremento en el flujo de propileno a través de la membrana, que al ser mucho más elevado arrastraría algunas de las moléculas de propano disueltas en la membrana.

En lo que se refiere al efecto de la temperatura, los resultados muestran que el aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la permeabilidad de los gases. Las razones son que a mayores temperaturas las cadenas del polímero adquieren una mayor movilidad y que la viscosidad del líquido iónico disminuye drásticamente. Estos dos fenómenos provocan que los coeficientes de difusión del propano y del propileno aumenten. Las temperaturas más altas provocan que la diferencia entre las permeabilidades de ambos gases disminuya, lo que se traduce en una menor selectividad del proceso. Además se averiguó que la dependencia de la permeabilidad con la temperatura sigue un comportamiento de tipo Arrhenius.

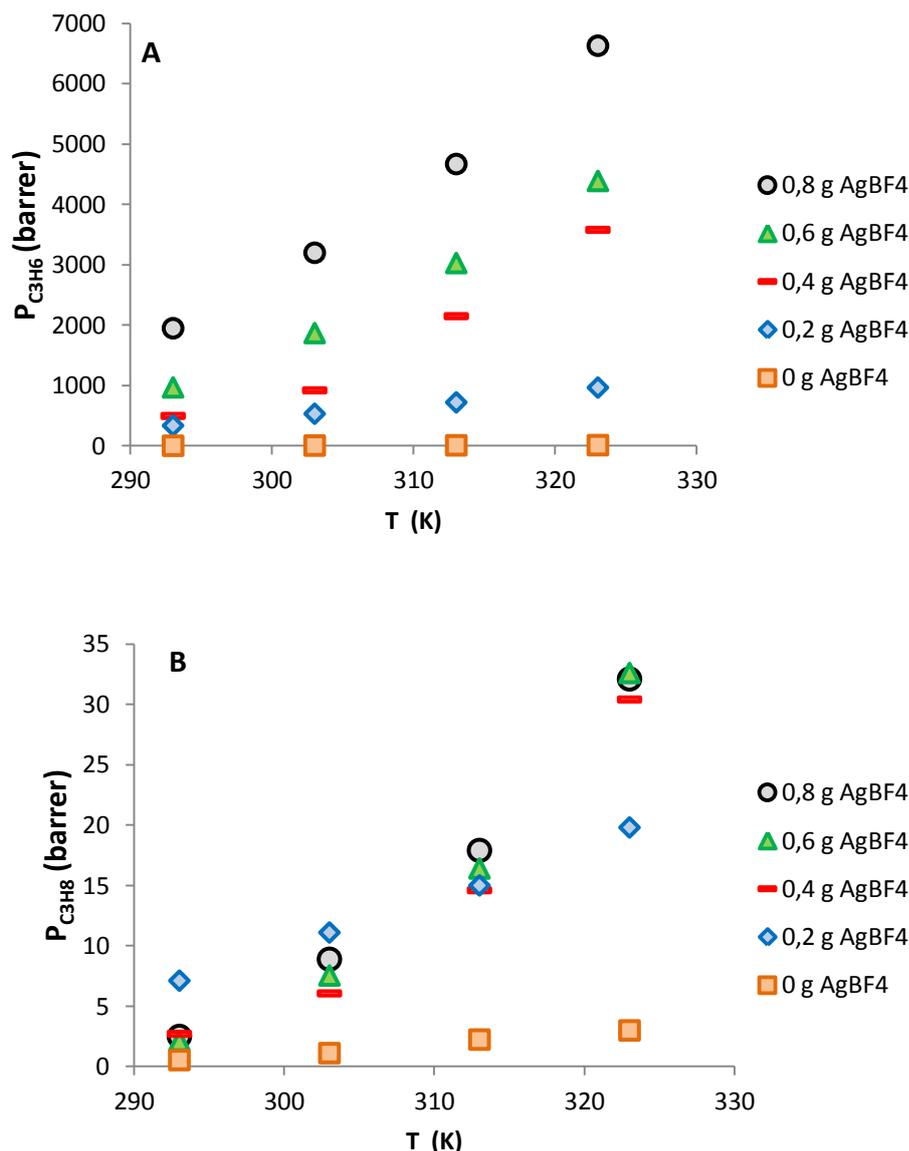


Figura 3.14. Efecto de la temperatura y la concentración de plata en membranas compuestas por 80%PVDF-HFP/20%BMI_mBF₄ en las permeabilidades de propileno (A) y propano (B).

3.2.6. Comparación con otras membranas.

Los resultados obtenidos para la separación propano/propileno mediante membranas de transporte facilitado compuestas por PVDF-HFP/BMI_mBF₄/AgBF₄ investigadas en este trabajo, han sido comparados con los resultados alcanzados por otros autores para otras membranas diseñadas para llevar a cabo la misma separación [45-80]. Para ello se ha utilizado el gráfico Robeson Plot que recoge la mayoría de datos relevantes en la literatura para la separación propano propileno hasta el año 2013. Dicho gráfico incluye la mayoría de los diferentes tipos de membranas estudiadas para esta separación como

membranas poliméricas convencionales, membranas inorgánicas tales como tamices moleculares y zeolitas así como membranas de transporte facilitado en ambos estados, líquidas y sólidas. En esta figura se representa en escala logarítmica la selectividad para un par de gases frente a la permeabilidad del gas más permeable de los dos, en este caso, el propileno. Además, como se puede ver en la **Figura 3.15**, se han trazado rectas permeabilidad/selectividad que indican el límite superior o “upper bound” en la calidad de la separación (en términos de selectividad y permeabilidad) que se ha alcanzado para una tecnología de membrana dada, como es el caso de las membranas poliméricas o las membranas de carbono. Dichas rectas se han calculado con los mejores datos publicados hasta el momento para dichas tecnologías de membrana, véase la bibliografía [45-80], e indican un límite por encima del cual no se ha conseguido mejorar la permeabilidad sin comprometer la selectividad de la membrana y viceversa.

Además, en la **Figura 3.15**, se han añadido los datos obtenidos en este trabajo para membranas 80%PVDF-HFP/20%BMI_mBF₄ con distintas cantidades de sal de plata a temperaturas comprendidas entre 293 y 323 K después de 100 horas de funcionamiento. Se puede ver que con estas membranas, a excepción de las membranas sin sal de plata, se han conseguido altas permeabilidades de propileno con altas selectividades, siempre en comparación con el resto de datos publicados en la bibliografía hasta el momento. Se puede ver, que el hecho de añadir la sal de plata a las membranas para activar el mecanismo de transporte facilitado aumenta la calidad de la separación superando el límite superior o “upper bound” fijado para las membranas orgánicas e inorgánicas.

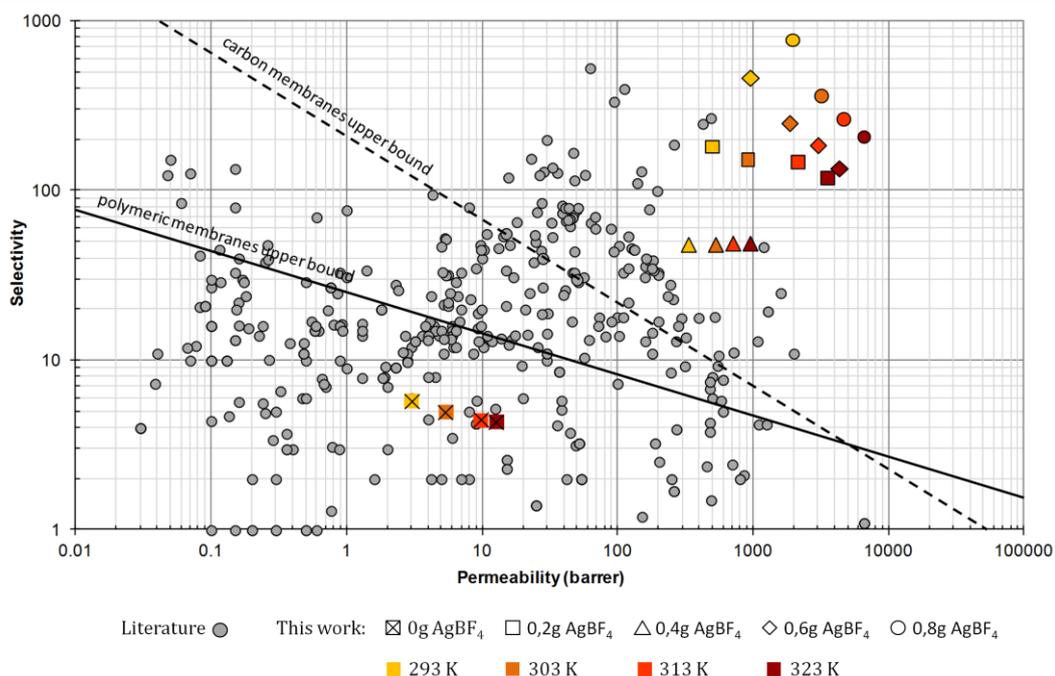


Figura 3. 15. Robeson Plot para la separación propano/propileno.

4

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen de la realización del presente Trabajo Fin de Carrera se exponen a continuación:

- ✓ Se ha llevado a cabo la síntesis de las membranas compuestas por Polímero-Líquido iónico, siendo la composición de la membrana con mejores prestaciones en términos de separación y propiedades mecánicas la compuesta de 80% PVDF-HFP/20% BmimBF₄ w/w y 0,8 g de AgBF₄.
- ✓ La separación propano/propileno se ha implementado satisfactoriamente en un sistema de permeación de gases obteniendo selectividades superiores a 700 y permeabilidades por encima de 6630 barrers. Además las membranas han presentado buena estabilidad en largos periodos de operación.
- ✓ Al aumentar la cantidad de sal de plata en la membrana, mayor es la permeabilidad de propileno debido a que existen más cationes Ag⁺ disponibles para el transporte de propileno. Por otra parte, la permeabilidad de propano se ve incrementada levemente al ser arrastrada por el mayor flujo de propileno a través de la membrana.
- ✓ El flujo de ambos gases, C₃H₈ y C₃H₆, aumenta considerablemente al incrementar la temperatura del sistema siguiendo una dependencia del tipo Arrhenius en el rango 293 -323 K mientras que la selectividad del proceso disminuye.
- ✓ Los flujos de propano y propileno a través de membranas aumentan con la presión de alimentación, viéndose que en membranas con sal de plata, el efecto de la presión provoca un aumento mucho mayor en el flujo de propileno, favoreciendo el mecanismo de transporte facilitado y aumentando la selectividad de la separación.
- ✓ Los valores de selectividad y permeabilidad obtenidos en el presente trabajo fin de carrera se sitúan entre los más altos obtenidos hasta ahora para la separación C₃H₈/C₃H₆ y recogidos en el “Robeson Plot” por lo que estas membranas de transporte facilitado se pueden considerar una alternativa con gran potencial para el proceso de separación propano/propileno.

5

BIBLIOGRAFÍA

- [1] American Chemistry Council. Propylene, product stewardship guidance manual. January 2007.
- [2] Bipin V. Vora (Consultant, Former UOP Fellow). "Petrochemical Industry: Role of Innovations and Feedstock Availability". *Indian Oil Institute of Petroleum Management*, Gurgaon, India on March 6, 2008.
- [3] S. Davis, Petrochemical industry overview, *Chemical Engineering Handbooks- SRI Consulting*, 2011.
- [4] Evolving Propylene Sources. Solution to Supply Shortages. *Chemsystems*. Prospectus January 2012.
- [5] R.R. Aznalin, M.M. Arslanov, A.F. Akhmetov, A.G. Balyanov. "Refinery Technological Processes Integration. Propylene Production On FCC Unit". *Oil and Gas Business*, 2009.
- [6] Abdullah M. Aitani. "Propylene Production". *Encyclopedia of Chemical Processing* DOI: 10.1081/E-ECHP-120037901. 2006 by Taylor & Francis Group
- [7] Simon R. Bare. "Methanol to Olefins (MTO): Development of a Commercial Catalytic Process". *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*. FHI Lecture November 30, 2007.
- [8] M. Houdek, "On-purpose" propylene-technology developments, *UOP LLC, presented at the ARTC 8th Annual Meeting*, Kuala Lumpur, November 2005.
- [9] R. Bruce Eldridge. "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review". *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2208-2212
- [10] B. Liao, Z. Lei, Z. Xu, R. Zhou, Z. Duan. "New process for separating propylene and propane by extractive distillation with aqueous acetonitrile". *Chemical Engineering Journal*. 84 (2001) 581-586.
- [11] Rami Faiz, Kang Li. "Olefin/Paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques". *Chemical Engineering Science* 73(2012) 261-284.
- [12] King C.J. "Separation processes based on reversible chemical complexation". in: R.W. Rousseau (Ed.), *Handbook of Separation Process Technology*, Wiley, New York, 1987, pp. 760-774.
- [13] T. Merkel, R. Blanc. "Separation of Olefin/Paraffin Mixtures with Carrier Facilitated Membranes". *Membrane Technology and Research, Inc.* DE-FC36-04GO14151. March 12, 2007.
- [14] Ionic Liquids. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012 *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Alemania.
- [15] Rami Faiz, Kang Li. "Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation". *Desalination*. 287 (2012) 82-97
- [16] Marcos Fallanza. "Estudio de viabilidad en la separación reactiva de mezclas propano/propileno mediante líquidos iónicos en contactores de membranas". *Trabajo Fin de Carrera. Universidad de Cantabria*. 2009.
- [17] M. Fallanza, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz. "Experimental study of the separation of propane/propylene mixtures by supported ionic liquid membranes containing Ag⁺-RTILs as carrier". *Separation and Purification Technology*. 97 (2012) 83-89.

- [18] A.Ortiz, A.Ruiz, D.Gorri, I.Ortiz. "Room temperature ionic liquid with silver salt as efficient reaction media for propylene/propane separation: Absorption equilibrium". *Separation and Purification Technology*. 63 (2008) 311–318.
- [19] A.Ortiz, L.M.Galán, D.Gorri, A.B. de Haan, I.Ortiz. "Reactive Ionic Liquid Media for the Separation of Propylene/Propane Gaseous Mixtures". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 7227–7233.
- [20] A.Ortiz, L.M.Galán, D.Gorri, A.B. de Haan, I.Ortiz. "Kinetics of reactive absorption of propylene in RTIL-Ag⁺ media". *Separation and Purification Technology*. 73 (2010) 106–113.
- [21] D.Gorri, A.Ruiz, A.Ortiz, I.Ortiz "The use of ionic liquids as efficient extraction medium in the reactive separation of cycloolefins from cyclohexane". *Chemical Engineering Journal*. 154 (2009) 241–245.
- [22] A.Ortiz, D.Gorri, A.Irabien, I.Ortiz. "Separation of propylene/propane mixtures using Ag⁺-RTIL solutions. Evaluation and comparison of the performance of gas-liquid contactors". *Journal of Membrane Science*. 360 (2010) 130–141.
- [23] M.Fallanza, A.Ortiz, D.Gorri, I.Ortiz. "Effect of liquid flow on the separation of propylene/propane mixtures with a gas/liquid membrane contactor using Ag⁺-RTIL solutions". *Desalination and Water Treatment*. 27 (2011) 123–129.
- [24] M.Fallanza, A.Ortiz, D.Gorri, I.Ortiz. "Improving the mass transfer rate in G–L membrane contactors with ionic liquids as absorption medium". Recovery of propylene. *Journal of Membrane Science*. 385– 386 (2011) 217– 225.
- [25] M.Fallanza, M.González-Miquel, E.Ruiz, A.Ortiz, D.Gorri, J.Palomar, I.Ortiz. "Screening of RTILs for propane/propylene separation using COSMO-RS methodology". *Chemical Engineering Journal*. 220 (2013) 284–293
- [26] "Ensayo de tracción". <http://www2.ing.puc.cl/~icm2312/apuntes/materiales/materials3.html> Visitada (17/04/2013).
- [27] "Laboratorio de la división de ciencia e ingeniería de los materiales (LADICIM)". <http://www.ladicim.unican.es/inicio.htm> (Visitada 06/04/2013).
- [28] "Microscopio de polarización". http://www.olympuslatinoamerica.com/spanish/seg/seg_product_print_esp.asp?g=316&imgtype=jpg.
- [29] "Microscopía de luz polarizada". http://www.ecured.cu/index.php/Microscopio_de_luz_polarizada. Visitada (13/04/2013).
- [30] M.C. Gutiérrez, M. Droguet. "La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor". Disponible en: <http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/2733/1/5CROMGASES.pdf> (Visitada 12/04/2013).
- [31] Cromatografía, principios y aplicaciones. <http://es.scribd.com/doc/19050563/Cromatografia-Principios-yAplicaciones> (Visitada 14/04/2013)
- [32] H.Z.Chen, P.Li, T.Chung. "PVDF/ionic liquid polymer blends with superior separation performance for removing CO₂ from hydrogen and flue gas". *International journal of hydrogen energy*. 37 (2012) 11796 – 11804.

- [33] S.Kataria, S.K.Chaurasia, R.K.Singh, S.Chandra. "Thermal stability, complexing behaviour and ionic transport of Polymeric gel membranes based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid, [BMIM][BF4]". *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013, 117, 897-906.
- [34] F.Shi, Y.Deng. "Abnormal FT-IR and FTRaman spectra of ionic liquids confined in nanoporous silica gel". *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005) 239–244.
- [35] Luis Carlos Cesteros Iturbe. "Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero". *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Volumen 5(3), Noviembre de 2004
- [36] J.Shi, P.Wu, F.Yan. "Further Investigation of the Intermolecular Interactions and Component Distributions in a [Bmim][BF4]-based Polystyrene Composite Membranes using Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy". *Langmuir* 2010, 26(13), 11427–11434.
- [37] Y.Gao, J.Zhang, J.Zhang, H.Xu, X.Zhao, L.Zheng, X.Li, L.Yu. "Structural Studies of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/p-Xylene Ionic Liquid Microemulsions". *ChemPhysChem* 2006, 7, 1554 – 1561.
- [38] Synthesis and Physicochemical Characterization of Imidazolium Based Ionic Liquids. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3231/9/09_chapter%202.pdf (Visitada 19/02/2013)
- [39] C.Yang, Y.Chen, Z.Lian, T.Liou, J.Shih. "Fabrication and characterization of P(VDF-HFP)/SBA-15 composite membranes for Li-ion batteries". *J Solid State Electrochem* (2012) 16:1815–1821
- [40] O.S.R.Liz, A.S.Medeiros, L.O.Faria. "FTIR and DSC studies on gamma irradiated P(VDF-HFP) fluoropolymers applied to dosimetry". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 2819–2823
- [41] L.N.Sim, S.R.Majid, A.K.Arof. "FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF3SO3 salt". *Vibrational Spectroscopy* 58 (2012) 57– 66
- [42] G.P. Pandey, S.A. Hashmi. "Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte". *Journal of Power Sources* 187 (2009) 627–634.
- [43] X.Tian, X.Jiang. "Thermal stability, complexing behaviour and ionic transport of Polymeric gel membranes based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid, [BMIM][BF4]". *Journal of Hazardous Materials*. 153 (2008) 128-135.
- [44] R.Rabago, D.L.Bryant, C.A.Koval, R.D.Noble. "Evidence for parallel pathways in the facilitated transport of alkenes through Ag⁺-exchanged nafion films". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 35 (1996) 1090-1096
- [45] M.Askari, Y.Xiao, P.Li, T.Chung. "Natural gas purification and olefin/paraffin separation using cross-linkable 6FDA-Durene/DABA co-polyimides grafted with α , β , and γ -cyclodextrin". *Journal of Membrane Science*. 390-391 (2012) 141-151
- [46] S.Bai, S.Sridhar, A.A.Khan. "Metal-ion mediated separation of propylene from propane using PPO membranes". *Journal of Membrane Science*. 147 (1998) 131–139.
- [47] S.Bai, S.Sridhar, A.A.Khan. "Recovery of propylene from refinery off-gas using metal incorporated ethylcellulose membranes". *Journal of Membrane Science*. 174 (2000) 67–79
- [48] K.Han, S.Kang, J.Kim, Y.Kang. "Effect of ionic liquids on dissociation of copper flake into copper nanoparticles and its application to facilitated olefin transport membranes". *Journal of Membrane Science*. 374 (2011) 43–48.

- [49] J.Hayashi, H Mizuta, M.Yamamoto, K.Kusakabe, S.Morooka. "Separation of Ethane/Ethylene and Propane/Propylene Systems with a Carbonized BPDA-pp'ODA Polyimide Membrane". *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996) 4176–4181.
- [50] S. Hess, G.Scharfenberger, C.Staudt-Bickel, R.Lichtenthaler. "Propylene/ propane separation with copolyimides containing benzo-15-crown-5-ether to incorporate silver ions". *Desalination* 145 (2002) 359–364.
- [51] S.Hess, C.Staudt-Bickel, R.Lichtenthaler. "Propene/propane separation with copolyimide membranes containing silver ions. *Journal of Membrane Science.* 275 (2006) 52–60.
- [52] N.Islam, W.Zhou, T.Honda, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. "Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides". *Journal of Membrane Science.* 261 (2005) 17–26.
- [53] S.Kang, J.Kim, D.Ko, C.Kim, J.Won, K.Char, Y.Kang. "Complexation of Phthalate Oxygens in Poly(ethylene phthalate) with Silver Ions and Its Effect on the Formation of Silver Nanoparticles". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 42 (2004) 3344–3350.
- [54] S.Kang, D.Lee, J.Park, K.Char, J.Kim, J.Won, Y.Kang. "Effect of the polarity of silver nanoparticles induced by ionic liquids on facilitated transport for the separation of propylene/propane mixtures". *Journal of Membrane Science.* 322 (2008) 281–285.
- [55] J.Kim, B.Min, J.Won, Y.Kang. "New Insights into the Coordination Mode of Silver Ions Dissolved in Poly(2-ethyl-2-oxazoline) and Its Relation to Facilitated Olefin Transport". *Macromolecules.* 35 (2002) 5250–5255.
- [56] J.Kim, B.Min, J.Won, Y.Kang. "Complexation Mechanism of Olefin with Silver Ions Dissolved in a Polymer Matrix and its Effect on Facilitated Olefin Transport". *Chem. Eur. J.* 2002, 8, No. 3.
- [57] J.Kim, B.Min, J.Won, Y.Kang. "Anomalous temperature dependence of facilitated propylene transport in silver polymer electrolyte membranes". *Journal of Membrane Science.* 227 (2003) 197–206.
- [58] J.Kim, J.Won, Y.Kang. "Olefin-induced dissolution of silver salts physically dispersed in inert polymers and their application to olefin/paraffin separation". *Journal of Membrane Science.* 241 (2004) 403–407.
- [59] J.Kim, S.Park, J.Won, Y.Kang. "Unusual separation property of propylene/ propane mixtures through polymer/silver complex membranes containing mixed salts". *Journal of Membrane Science.* 248 (2005) 171–176.
- [60] J.Kim, C.Kim, J.Won, Y.Kang. "Role of anions for the reduction behavior of silver ions in polymer/silver salt complex membranes". *Journal of Membrane Science.* 250 (2005) 207–214.
- [61] J.Kim, B.Min, J.Won, Y.Kang. "Structure and Separation Properties of p-Complex Membranes Comprising Poly(hexamethylenevinylene) and Silver Tetrafluoroborate". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 44 (2006) 1434–1441.
- [62] J.Kim, D.Lee, J.Won, H.Jinnai, Y.Kang. "The structural transitions of π -complexes of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) block copolymers with silver salts and their relation to facilitated olefin transport". *Journal of Membrane Science.* 281 (2006) 369–376.
- [63] J.J.Krol, M.Boerriqter, G.H.Koops. "Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/ propylene environments". *Journal of Membrane Science.* 184 (2001) 275–286.

- [64] K.Okamoto, S.Kawamura, Y.Kusuki. "Olefin/Paraffin Separation through Carbonized Membranes Derived from an Asymmetric Polyimide Hollow Fiber Membrane". *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4424–4432.
- [65] Y.Pan, T.Li, G.Lestari, Z.Lai. "Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes". *Journal of Membrane Science.* 390–391 (2012) 93–98.
- [66] Y.Park, J.Won, Y.Kang. "Facilitated transport of olefin through solid PAAm and PAAm-graft composite membranes with silver ions". *Journal of Membrane Science.* 183 (2001) 163–170.
- [67] A.Shimazu, T.Miyazaki, M.Maeda, K.Ikeda. "Relationships between the Chemical Structures and the Solubility, Diffusivity, and Permselectivity of Propylene and Propane in 6FDA-Based Polyimides". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 38 (2000) 2525–2536.
- [68] S.Sridhar, A.A.Khan. "Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane". *Journal of Membrane Science.* 159 (1999) 209–219.
- [69] C.Staudt-Bickel, W.Koros. "Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes". *Journal of Membrane Science.* 170 (2000) 205–214.
- [70] K.Steel, W.Koros. "An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials". *Carbon.* 43 (2005) 1843–1856.
- [71] K.Tanaka, A.Taguchi, J.Hao, H.Kita, K.Okamoto. "Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins". *Journal of Membrane Science.* 121 (1996) 197–207.
- [72] M.Teixeira, M.Campo, D.Tanaka, M.Tanco, C.Magen, A.Mendes. "Composite phenolic resin-based carbon molecular sieve membranes for gas separation". *Carbon.* 49 (2011) 4348–4358.
- [73] T.Visser, M.Wessling. "Auto and mutual plasticization in single and mixed gas C3 transport through Matrimid-based hollow fiber membranes". *Journal of Membrane Science.* 312 (2008) 84–96.
- [74] M.Yoshino, S.Nakamura, H.Kita, K.Okamoto, N.Tanihara, Y.Kusuki. "Olefin/paraffin separation performance of asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA–DDBT copolyimide". *Journal of Membrane Science.* 212 (2003) 13–27.
- [75] C.Zhang, Y.Dai, J.Johnson, O.Karvan, W.Koros. "High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations". *Journal of Membrane Science.* 389 (2012) 34–42.
- [76] S.Kasahara, E.Kamio, R.Minami, H.Matsuyama. "A facilitated transport ion-gel membrane for propylene/propane separation using silver ion as a carrier". *Journal of Membrane Science.* 431 (2013) 121–130.
- [77] S.Chan, R.Wang, T.Chung, Y.Liu. "C2 and C3 hydrocarbon separations in poly(1,5-naphthalene-2,2'-bis(3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense membranes". *Journal of Membrane Science.* 210 (2002) 55–64.
- [78] M.Chng, Y.Xiao, T: Chung, M.Toriida, S.Tamai. "Enhanced propylene/ propane separation by carbonaceous membrane derived from poly (aryl ether ketone)/2,6-bis(4-azidobenzylidene)-4-methyl-cyclohexanone interpenetrating network". *Carbon* 47 (2009) 1857–1866.
- [79] A.B.Fuertes, I.Menendez. "Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes". *Separation and Purification Technology.* 28 (2002) 29–41.

- [80] I.G.Giannakopoulos, V.Nikolakis. "Separation of Propylene/Propane Mixtures Using Faujasite-Type Zeolite Membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 226–230.
- [81] A Survey of Recent Chemical Price Trends. *Omni Tech International, LTD.* Revised 2010.
- [82] Special Edition: Propylene. *Catalagram.* Number 94, 2004.
- [83] K.A.Couch, J.P.Glavin, D.A.Wegerer, J.A.Qafisheh (UOP LLC). FCC propylene production. *PTQ Q3* 2007
- [84] J.Kim, S.Kang, Y.Kang. "Threshold silver concentration for facilitated olefin transport in polymer/silver salt membranes". *J Polym Res.* 19 (2012) 9753.
- [85] A. Harmens. Propylene-Propane Phase Equilibrium from 230 to 350 K. *J. Chem. Eng. Data* 1985, 30, 230-233.
- [86] P.Uchytíl, J.Schauer, R.Petrychkovych, K.Setnickova, S.Y.Suen. "Ionic liquid membranes for carbon dioxide–methane separation". *Journal of Membrane Science.* 383 (2011) 262– 271.
- [87] D.Yongquan, W.Ming, L.Mingjun. "Preparation, characterization of P(VDF-HFP)/[bmim]BF₄ ionic liquids hybrid membranes and their pervaporation performance for ethyl acetate recovery from water". *Desalination* 295 (2012) 53–60.