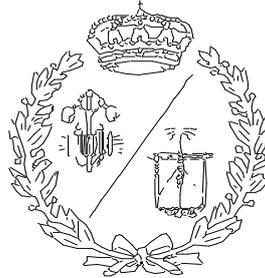


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Carrera

**Determinación de parámetros de
transporte de gases mediante la técnica de
time-lag en membranas compuestas
conteniendo líquidos iónicos**

**(Determination of gas mass transfer
parameters using the time-lag technique in
composite membranes containing ionic
liquids)**

Para acceder al Título de

INGENIERO QUIMICO

Autor: Raúl Zarca Lago

Julio - 2014

Sirvan estas líneas para mostrar mi más sincero agradecimiento a las personas que han supuesto un apoyo fundamental para la realización de este proyecto:

A Alfredo Ortiz y Daniel Gorri, por su dirección y paciencia, sin las cuales jamás habría culminado este trabajo.

A Inmaculada Ortiz, por darme la oportunidad de desarrollar mi labor investigadora en el grupo de Procesos Avanzados de Separación.

A Marcos Fallanza, cuyas enseñanzas supusieron el primer escalón de este proyecto.

A mis compañeros y compañeras de laboratorio, especialmente a Mariana, Gabriel e Iván, por prestarme su ayuda cuando la necesité.

A mi familia y muy especialmente a mis padres, por su apoyo incondicional en todo momento.

Por último, agradecer a mis amigos y compañeros de clase su imprescindible compañía.

De nuevo, gracias a todos:

Raúl Z.L.

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. USO INDUSTRIAL DE PROPILENO	5
1.2. PRODUCCIÓN DE PROPILENO	9
1.2.1. Mezclas olefina/parafina.	15
1.3. PROCESOS CONVENCIONALES DE SEPARACIÓN.....	17
1.4. PROCESOS ALTERNATIVOS DE SEPARACIÓN.....	18
1.5. PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS	21
1.5.1 Membranas líquidas soportadas	21
1.5.2 Contactores de fibras huecas.....	21
1.6. COORDINACIÓN π DE OLEFINAS CON CATIONES METÁLICOS	23
1.7. TRANSPORTE FACILITADO MEDIANTE MEMBRANAS COMPUESTAS	25
1.7.1. Membranas poliméricas densas.....	25
1.7.2. Líquidos Iónicos.....	26
1.7.3. Membranas compuestas. Estructura y mecanismos de transporte facilitado.	28
1.7.4. Desarrollo de un modelo matemático.	30
1.8. ANTECEDENTES	31
1.9. OBJETIVOS	32
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
2.1. MÉTODO DE PERMEACIÓN TIME-LAG	34
2.2. REACTIVOS Y MATERIALES	37
2.3. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	40
2.3.1. Síntesis de membranas	40
2.3.2. Equipo de permeación de gases	42
2.4. SECUENCIA EXPERIMENTAL.....	48
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE PERMEACIÓN	53
3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	58
3.1. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO	63
4. CONCLUSIONES	65
4.1. CONCLUSIONES	66
4.2. TRABAJO FUTURO.....	69
5. BIBLIOGRAFÍA	70

1. INTRODUCCIÓN

1.1. USO INDUSTRIAL DE PROPILENO

La explotación de los recursos petrolíferos da lugar a una primera generación de productos, los más importantes, olefinas y aromáticos. La introducción de otros átomos como oxígeno, nitrógeno y azufre en estos productos base da lugar a los productos intermedios o de segunda generación. Por último, los productos base e intermedios dan lugar a los productos de consumo (fibras, cauchos, plásticos, detergentes, pinturas, barnices, abonos, anticongelantes, perfumes, explosivos, aislantes, envases) [1].

Las olefinas o alquenos son hidrocarburos insaturados, es decir, contienen como mínimo un doble enlace carbono-carbono. La **Figura 1.1** recoge las fórmulas desarrolladas de dos alquenos.

Las olefinas ligeras etileno y propileno son los productos petroquímicos con un mayor volumen de producción a nivel mundial, empleándose casi exclusivamente como materias primas para la producción de otros productos finales, mayoritariamente polímeros [2].

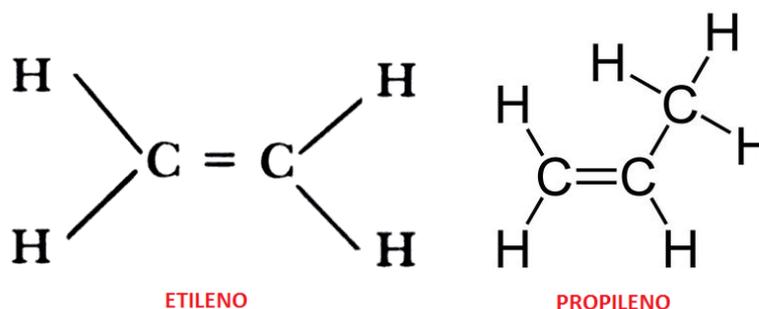


Figura 1.1. Moléculas de etileno y propileno.

La demanda global de propileno tuvo una tasa de crecimiento promedio anual del 6% entre 1995 y 2007. Entre 2005 y 2015 esta tasa se situará en torno al 3,8% y se espera que disminuya en el período 2015-2025 hasta el 2,9% [3]. El consumo global de propileno se estimó en 87,4 millones de toneladas en el año 2009 [4]. La **Figura 1.2** muestra la demanda histórica hasta 2009 y la estimada en un futuro.

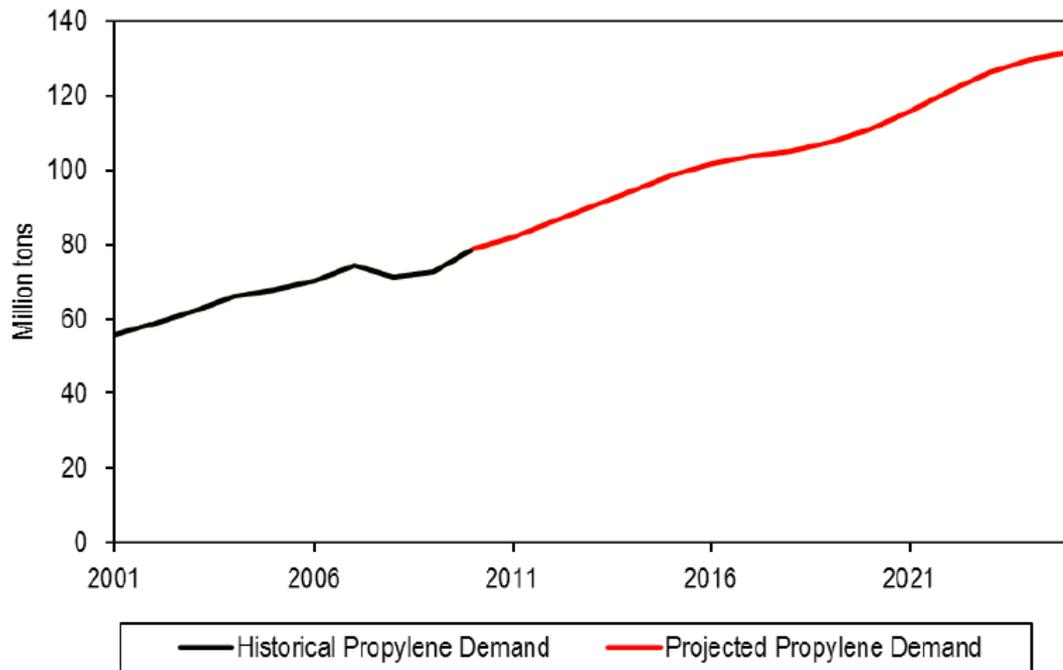


Figura 1.2. *Demanda mundial de propileno, histórico y estimación.*

El fuerte aumento de la demanda se debe al aumento en la demanda de productos derivados del propileno en regiones emergentes asiáticas, principalmente en China, país que representa el 15% de la demanda mundial de propileno y cuyo crecimiento es de entre el 5 y el 6 % [5].

La producción de polipropileno absorbe el 64% del propileno producido, el resto se emplea para la producción de importantes productos intermedios, como se aprecia en la **Figura 1.3**. Los principales productos derivados de propileno son:

-Polipropileno: polímero termoplástico obtenido mediante la polimerización de propileno en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta, metallocenos o de óxidos metálicos. Es extremadamente resistente a la corrosión, ligero, flexible, fácilmente procesable y mecanizable, y permite la soldadura. Los copolímeros con propileno presentan una alta resistencia al impacto y al estrés ambiental. Los productos fabricados con polipropileno son muy variados pero una parte muy importante de la demanda se destina a la fabricación de envases y a la industria del automóvil.

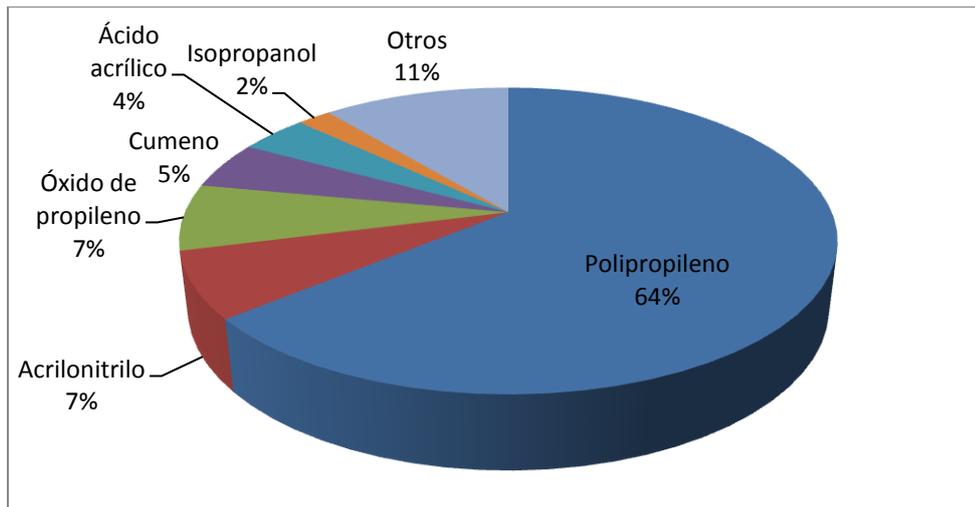


Figura 1.3. Destino de la demanda global de propileno [6].

-Acrilonitrilo: La mayor parte del acrilonitrilo se emplea en la producción de polímeros, incluyendo fibras acrílicas, resinas ABS/SAN, adiponitrilo y elastómeros del nitrilo. También se emplea en tratamiento de aguas, producción de pulpa y papel, y en la producción de fibras de carbono.

-Óxido de propileno: Se emplea mayoritariamente en la fabricación de poliuretano y de propilenglicol. El poliuretano se destina a la producción de espuma de poliuretano, recubrimientos, y adhesivos. El óxido de propileno es ampliamente utilizado en la fabricación de anticongelantes, resinas y plásticos reforzados, fármacos, envases, tintes, fluidos hidráulicos y cosméticos. También se utiliza el óxido de propileno para producir una amplia gama de glicoles.

-Cumeno: Producido por alquilación de benceno con propileno. El cumeno es la materia prima para la producción de fenol, que se emplea para la fabricación de resinas fenólicas, caprolactamo y bisfenol A. Las resinas fenólicas son muy utilizadas en la fabricación de adhesivos, y el bisfenol A en la fabricación de policarbonatos.

-Ácido acrílico: Empleado en la producción de ácido poli(acrílico) y para la fabricación de adhesivos, sellantes, abrillantadores y productos para el tratamiento de pieles.

-Isopropanol: Muy utilizado como disolvente industrial en pinturas, resinas y recubrimientos. Es una materia prima en la producción de acetonas, isopropilaminas e isopropilacetato.

La producción de propileno se ha llevado a cabo tradicionalmente bien como co-producto en el craqueo al vapor de naftas, bien como subproducto en las unidades de craqueo catalítico de las refinerías. Sin embargo, durante la década de 1990 se ha estado produciendo un cambio en las rutas de producción del propileno; está aumentando la importancia de nuevas rutas "on purpose" en las que el propileno no es un subproducto sino el único producto buscado. De esta manera, procesos "on purpose" como la metátesis de olefinas, el proceso metanol-a-olefina (MTO) o la deshidrogenación de propano están ganando cada vez más importancia en el mercado como consecuencia del bajo precio de la materia prima para estos procesos en ciertas partes del globo, así como del aumento de la demanda global de propileno [7]. La **Figura 1.4** muestra la evolución en la importancia de cada ruta de obtención del propileno; a la cabeza el craqueo térmico al vapor con el que se obtiene hoy día en torno al 58% del propileno, seguido por el craqueo catalítico en refinería, empleado en el 32% de la producción.

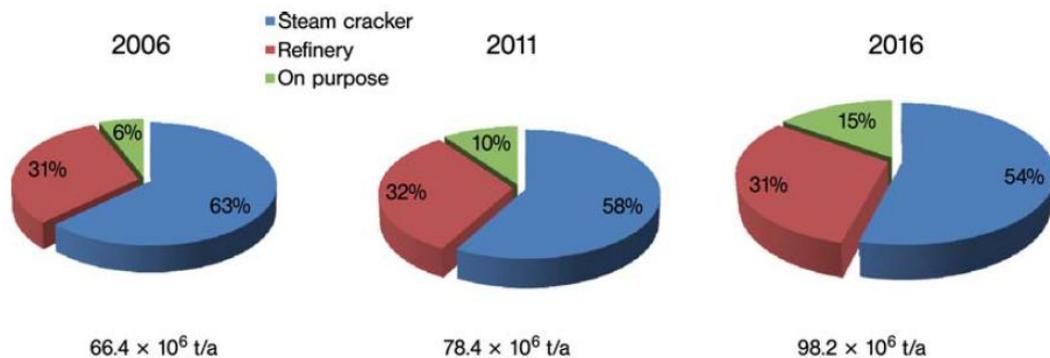


Figura 1.4. Cambios en las rutas de producción de propileno con previsión hasta 2016 [8].

1.2. PRODUCCIÓN DE PROPILENO

La producción de propileno puede partir de varias materias primas disponibles; tradicionalmente se han utilizado los recursos fósiles gas natural y crudo de petróleo y recientemente se han incorporado el carbón y la biomasa como nuevas materias primas gracias a las tecnologías metanol-a-olefina (MTO). La **Figura 1.5** muestra las distintas rutas para la producción de propileno.

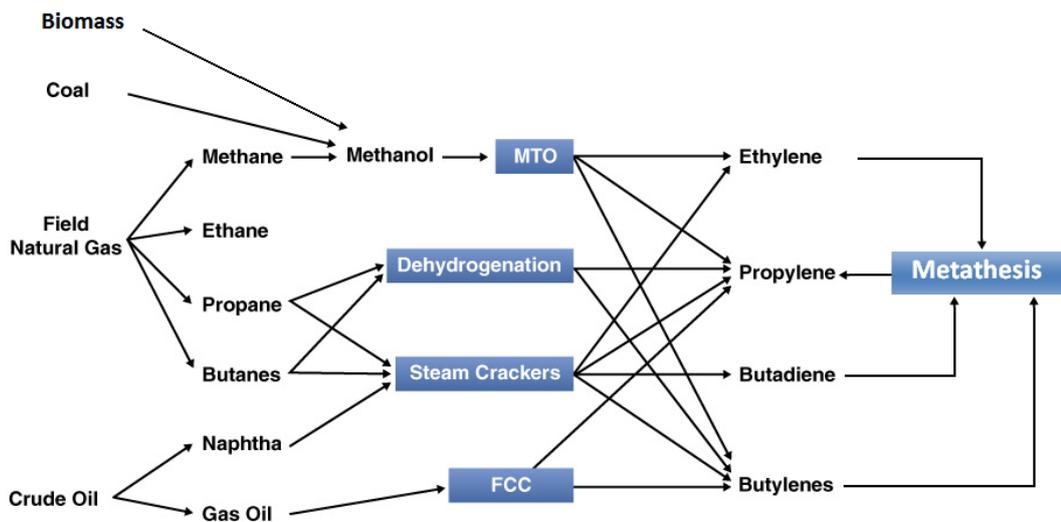


Figura 1.5. Rutas para la obtención de propileno [9].

Craqueo térmico al vapor (Steam Cracking)

Mediante el craqueo térmico se obtienen etileno y propileno en proporciones variables junto con otros compuestos minoritarios como metano, acetileno y materia prima no reaccionada. Con este proceso se obtiene la mayor parte del propileno, sin embargo, la producción de propileno por esta vía está muy condicionada por la producción de etileno.

El proceso consta de dos partes, en la primera una alimentación de hidrocarburos saturados y vapor de agua se calienta en un horno de convección hasta una temperatura cercana a la necesaria para la reacción de craqueo (500-680 °C); la reacción de pirolisis se ve favorecida por las bajas presiones, de manera que con la presencia de vapor de agua se busca disminuir la presión parcial de los hidrocarburos. En la segunda etapa la corriente calentada se hace pasar por una

conducción en forma de serpentín al que se le aplica el calor radiante de unos quemadores, elevando la temperatura de 500-680 °C hasta 750-875 °C durante 0,1 a 0,2 segundos. Durante este breve período de tiempo las moléculas de los hidrocarburos se rompen dando lugar a etileno, propileno y diolefinas principalmente. La corriente craqueada se enfría desde 800-850 °C hasta 550-660 °C en 0,02-0,1 segundos para evitar reacciones secundarias de los productos. Para calentar el horno de convección se utiliza el gas de combustión de los quemadores de la zona de radiación [10].

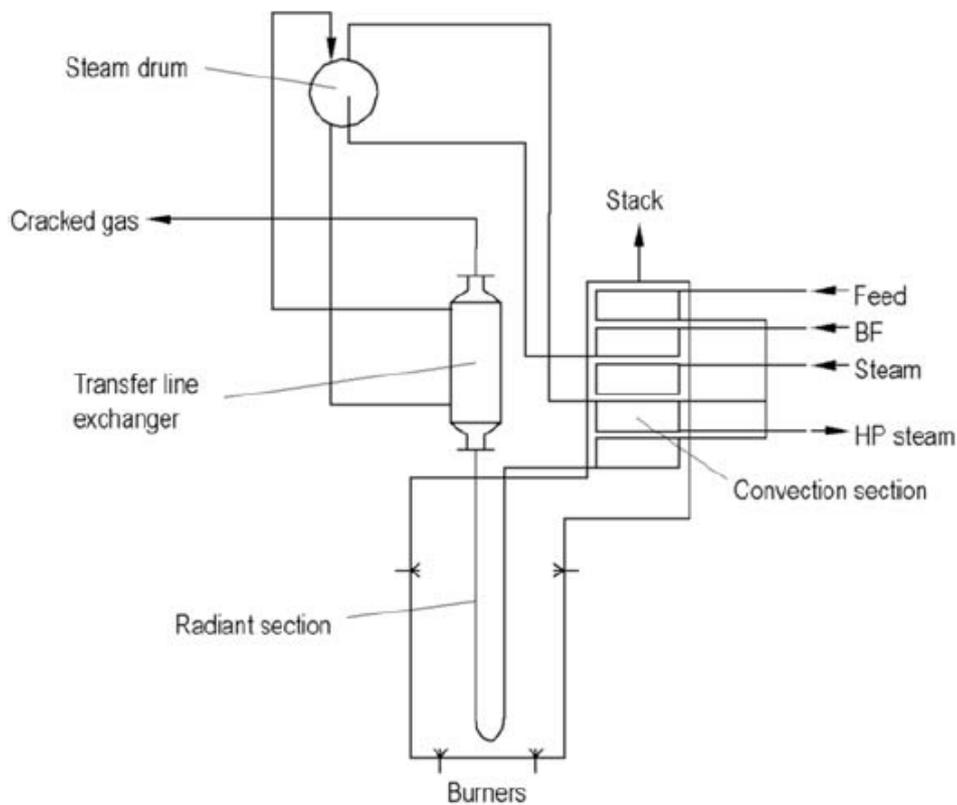


Figura 1.6. Diagrama de una instalación de craqueo al vapor [10].

La relación de etileno a propileno en la corriente de salida depende de la alimentación y de las condiciones de operación (menor temperatura de operación y alimentaciones más pesadas favorecen la formación de propileno sobre la de etileno). En la **Figura 1.6** se puede apreciar el diagrama de un horno de craqueo al vapor; una instalación típica puede contener hasta diez hornos trabajando en paralelo.

Craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking)

El craqueo catalítico en lecho fluidizado se emplea a gran escala para convertir gasóleos pesados procedentes de la destilación del petróleo en gasóleos ligeros y gasolinas, obteniéndose propileno como subproducto con un rendimiento del 3%; sin embargo, el rendimiento a propileno se puede aumentar hasta el 20% modificando el catalizador mediante la adición de zeolitas ZSM-5. En la **Figura 1.7.** se muestra el efecto de la adición de zeolita ZSM-5 [8].

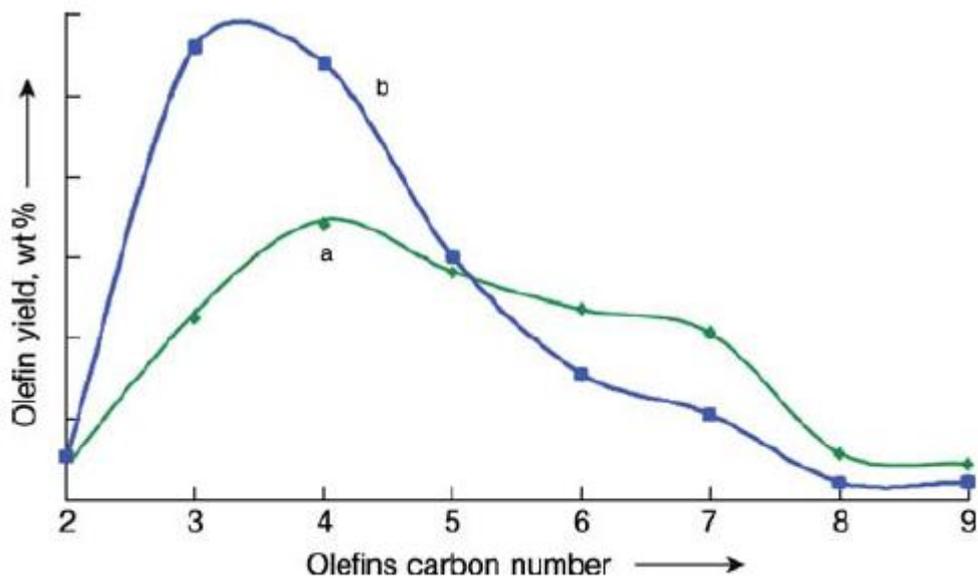


Figura 1.7. Efecto de la adición de zeolita ZSM-5 en las unidades convencionales de FCC: a) FCC convencional; b) FCC con adición de zeolita ZSM-5 [8].

En una unidad FCC la alimentación entra al reactor de lecho fluidizado por una conducción vertical ascendente, "riser", en la cual se mezcla con el catalizador regenerado. La alimentación se vaporiza al entrar en contacto con el catalizador caliente y asciende permitiendo la fluidización del lecho. Las reacciones de craqueo comienzan en el tubo ascendente y terminan en el reactor. Los productos generados en fase vapor ascienden hasta salir por la cabeza del reactor donde se instalan separadores de ciclones para eliminar cualquier partícula de catalizador que pudiera ser arrastrada. El catalizador agotado por la deposición de coque en la superficie de las partículas rebosa del tubo al stripper; en el stripper una corriente de vapor de agua desorbe los hidrocarburos que se hayan adsorbido. El catalizador fluye hasta el regenerador donde el coque se elimina quemándolo con una corriente de combustión

de aire. Finalmente el catalizador regenerado se lleva otra vez al pie del "riser" donde comienza el ciclo [11]. En la **Figura 1.8** se puede apreciar un diagrama de una unidad FCC.

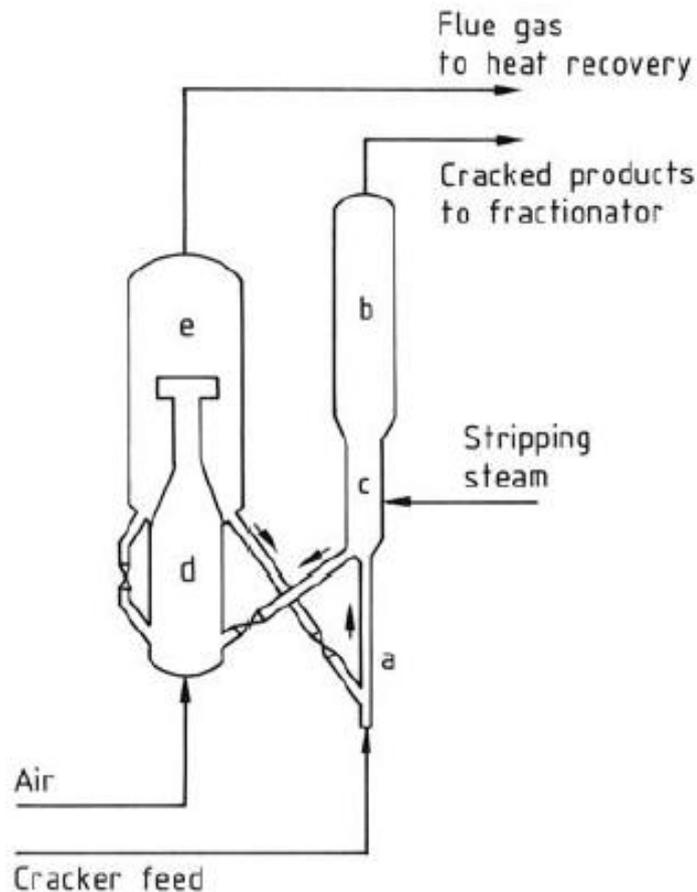


Figura 1.8. Diagrama de una unidad FCC: a) Conducción de subida "Riser"; b) Reactor; c) Stripper; d) Zona de combustión; e) Recipiente de desprendimiento [11].

Con la tecnología de lecho fluidizado se consigue ampliar el área efectiva de contacto, mejorando la transferencia de calor y la actividad del catalizador, además, permite la operación de regeneración en continuo.

Deshidrogenación de parafinas

La deshidrogenación de propano es una reacción endotérmica limitada por el equilibrio que se suele llevar a cabo en presencia de catalizadores de platino o cromo sobre soportes especiales. La reacción que tiene lugar es:



El proceso presenta una selectividad de propano a propileno del 85-92% en tecnologías comerciales [12]. Al ser una reacción endotérmica y con aumento de volumen se ve favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Debido a las limitaciones termodinámicas, la deshidrogenación de parafinas se suele llevar a cabo en torno a los 600 °C para obtener buenos rendimientos; sin embargo, a esta temperatura se produce la desactivación del catalizador por formación de coque. Algunas tecnologías operan a vacío o en presencia de vapor de agua para disminuir la presión de vapor de la parafina. También es habitual emplear aditivos para inhibir la formación de coque.

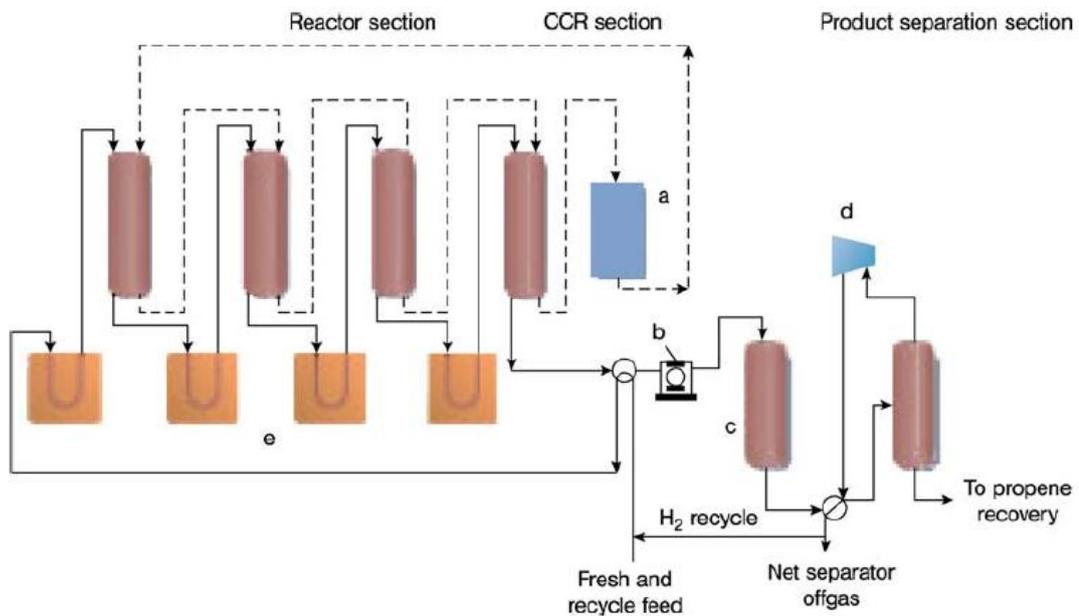


Figura 1.9. Diagrama del proceso OLEFLEX de deshidrogenación de propano: a) Regenerador de catalizador en continuo (CCR); b) Compresor; c) Secado; d) Turboexpansor; e) Calentadores [8].

Uno de los procesos más empleados es el proceso OLEFLEX en continuo, mostrado en la **Figura 1.9**. Consta de varios reactores adiabáticos en serie con etapas de calentamiento intercaladas entre etapas de reacción y trabaja a presión ligeramente superior a la atmosférica, con catalizador de platino. El catalizador se regenera en tras la última etapa de reacción y se recircula al proceso.

Conversión de metanol

La obtención de propileno mediante conversión de metanol puede partir de gas natural, carbón y biomasa. En una primera etapa se gasifica la materia prima obteniéndose gas de síntesis, que posteriormente se convierte catalíticamente en metanol. El metanol se transforma vía dimetiléter en etileno y propileno, como se muestra en la **Figura 1.10**.

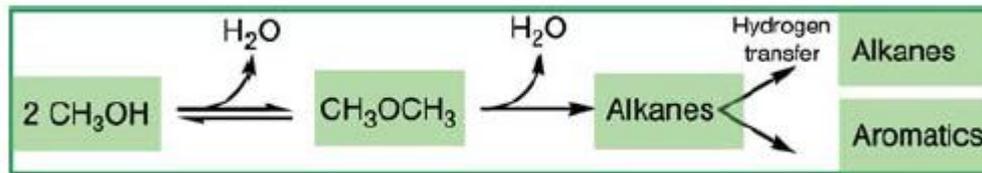


Figura 1.10. Esquema de reacción del proceso MTO[8].

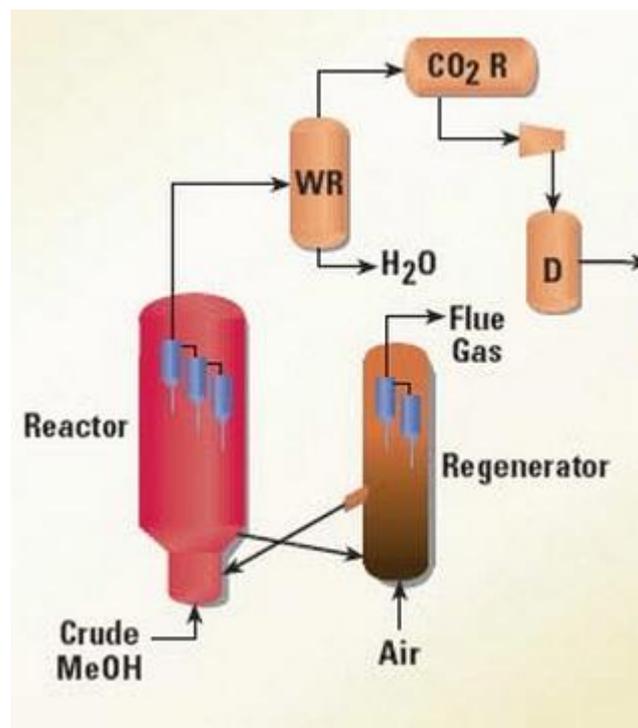


Figura 1.11. Diagrama de una instalación MTO[9].

El ratio propileno/etileno se puede ajustar para obtener cantidades parecidas de ambos, proceso metanol-a-olefina (MTO), o se puede aumentar la proporción de propileno hasta una selectividad del 70% modificando el catalizador, proceso metanol-a-propileno (MTP). En cualquier caso el resultado es una mezcla de ambas olefinas.

Metátesis de olefinas

Las reacciones de metátesis de olefinas consisten en obtener olefinas a partir de otras olefinas. Para la producción de propileno se emplea una alimentación de etileno y buteno; dicha alimentación se calienta y se envía a un reactor de lecho fijo donde sucede la reacción de metátesis sobre catalizador de WO_3/SiO_2 a una temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$ y 30-35 bar [13]. La corriente de salida se fracciona y las fracciones C_2 y C_4 se recirculan, **Figura 1.12**.

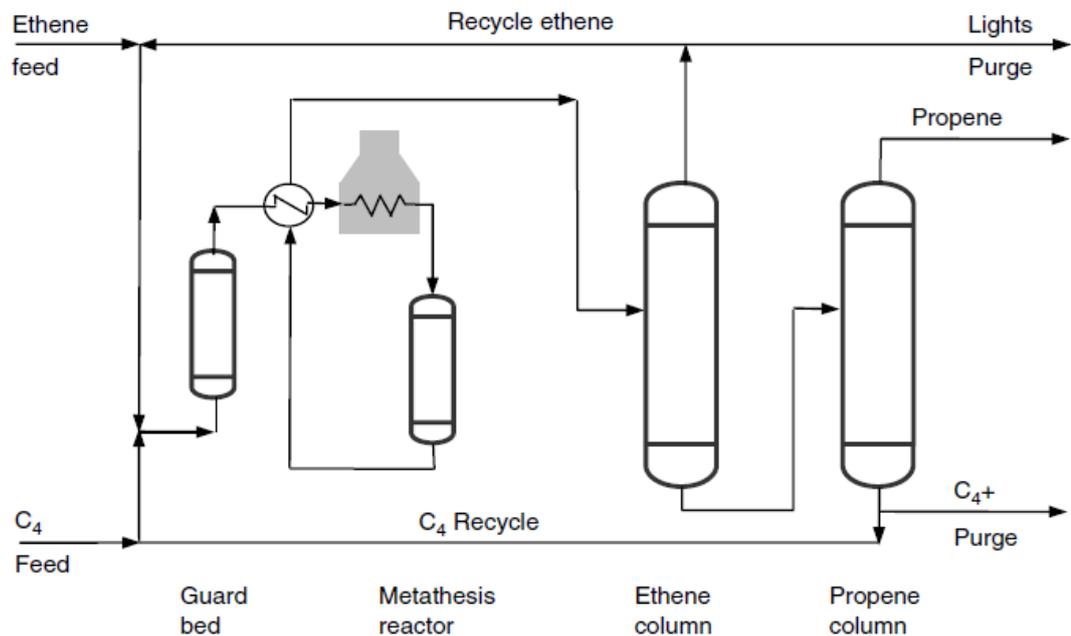


Figura 1.12. Diagrama de una instalación de metátesis de olefinas [13].

1.2.1. Mezclas olefina/parafina.

La calidad requerida para el propileno obtenido varía en función su uso posterior, sin embargo, las dos calidades más empleadas son el propileno de grado químico y el propileno de grado polimérico, siendo el segundo la forma comercial más pura, como se aprecia en la **Tabla 1.1**.

El principal problema para obtener estas calidades es que el propileno se genera en todos los casos mezclado con otros hidrocarburos. La separación de la mayoría de los compuestos se puede llevar a cabo mediante columnas de destilación, sin embargo, la separación de la mezcla de una olefina con su parafina homóloga (en

este caso propano/propileno) requiere grandes cantidades de energía para llevarla a cabo mediante destilación. Esto es debido a la cercanía de los puntos de ebullición de ambas compuestas, como se muestra en la **Tabla 1.2**.

Tabla 1.1. *Calidades comerciales para el propileno [8].*

	Chemical grade	Polymer grade
Propene, mol %	92–95	99.5–99.8
Acetylene, ppm	<10	<2
Ethylene, ppm	<20	<20
Ethane, ppm	<2000	<100
Propyne, ppm	<20	<5
Propadiene, ppm	<20	<5
C ₄₊ , ppm	<1000	<10
Hydrogen, ppm	<10	<10
Nitrogen, ppm	<50	<50
Oxygen, ppm	<5	<5
Carbon monoxide, ppm	<5	<5
Carbon dioxide, ppm	<5	<5
Sulfur, mass ppm	<5	<1
Water, mol ppm	<25	<10
Propane	remainder	remainder

*GC = gas chromatography.

El resultado es la utilización de procesos de separación en condiciones extremas de operación, a muy bajas temperaturas o muy altas presiones, que se llevan a cabo en columnas de hasta 90 metros de altura y 200 etapas de equilibrio.

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

	Propileno	Propano
Fórmula molecular	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Peso molecular (g/mol)	42,07	44,09
Punto de fusión (K)	88,0	85,5
Punto de ebullición normal (K)	225,6	231,1
Solubilidad en agua, k°H (mol/kg/bar) a 298 K	0,0048	0,0015

El desarrollo de nuevas tecnología que permitan evitar los elevados costes asociados a la separación de estas mezclas es un objetivo muy importante para la industria petroquímica.

1.3. PROCESOS CONVENCIONALES DE SEPARACIÓN

La separación de mezclas propano/propileno se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante destilación a baja temperatura. La gran cantidad de energía requerida obliga a una óptima integración de calor, ver figura **Figura 1.13**; aún así, estos sistemas son caros de instalar y operar por lo que sólo son rentables para tratar corrientes que contengan grandes cantidades de la olefina, normalmente corrientes de salida del craqueo al vapor de etileno y unidades de craqueo catalítico convencional, pero no para las unidades FCC [14].

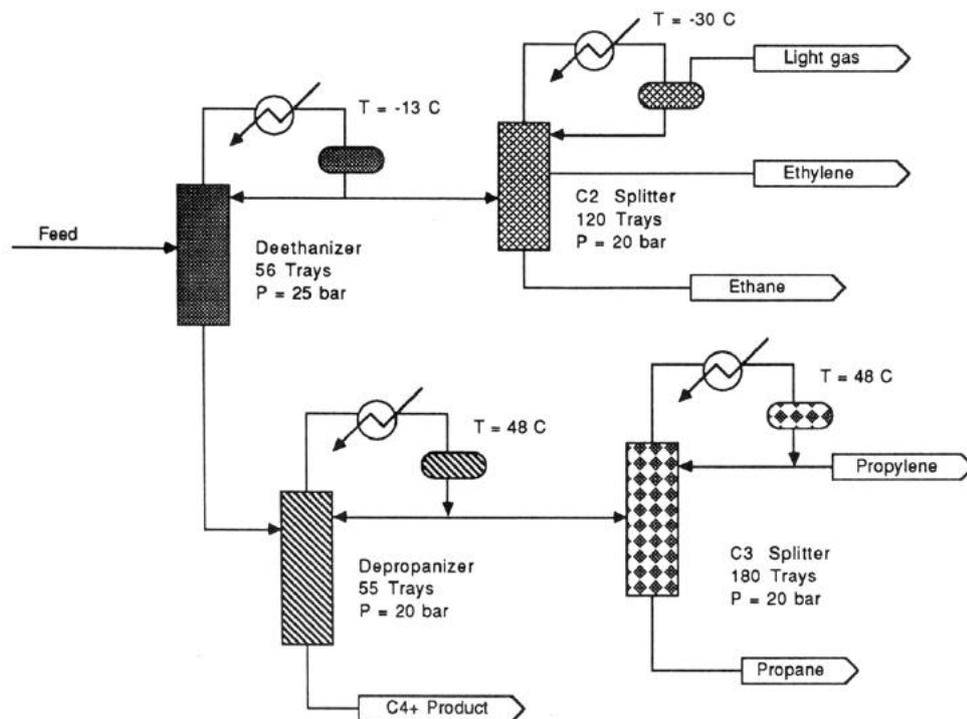


Figura 1.13. Diagrama de un proceso convencional de destilación a baja temperatura para la separación de mezclas olefina/parafina [14].

Para la corriente de salida de las instalaciones FCC se emplea una unidad de recuperación de propileno (PRU), que opera de la siguiente manera: primero se eliminan los hidrocarburos C_4 y superiores en un despropanizador, después se eliminan los hidrocarburos C_2 y más ligeros en un desetanizador y finalmente se separa la fracción C_3 en un splitter obteniéndose propano y propileno [9].

1.4. PROCESOS ALTERNATIVOS DE SEPARACIÓN

Destilación extractiva

La destilación extractiva es un método de rectificación de mezclas multicomponente en la que se agrega un agente másico de separación, conocido como disolvente, el cual altera la volatilidad relativa de los componentes originales permitiendo la separación [15].

El disolvente entra en continuo por encima del punto de entrada de la alimentación, por lo que está presente en todos los platos inferiores. La parafina sale por cabeza con alta pureza y apenas contiene disolvente. Por colas sale la olefina junto con el disolvente y se separan en una segunda columna, **Figura 1.14**.

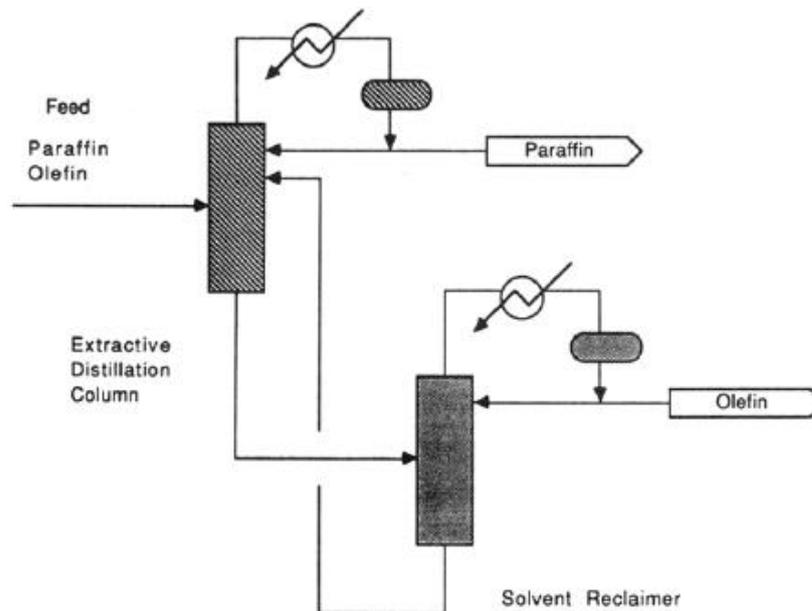


Figura 1.14. Diagrama de flujo de un proceso de destilación extractiva de una mezcla olefina/parafina [14].

Las características termodinámicas del disolvente tienen un gran impacto en la economía del proceso y actualmente no se ha encontrado un disolvente rentable para la mezcla propano/propileno [15].

Adsorción física

El uso de tamices moleculares para llevar a cabo separaciones olefina/parafina ha sido estudiado por numerosos investigadores. Los estudios con el tamiz molecular 13X indican que el propano y el propileno pueden ser separados usando una etapa de equilibrio de adsorción seguido por una etapa de regeneración térmica. Un análisis económico determina que, a pesar del menor coste energético comparado con la destilación criogénica, el coste de inversión es muy elevado y no lo hace competitivo [14].

Absorción física y química

La absorción física con hidrocarburos en el rango C₅ o más pesados es una alternativa con ventajas económicas sobre la destilación criogénica para la recuperación de olefinas ligeras. Esta tecnología, aunque madura y con potencial para dar lugar a un producto muy puro, no está extendida en la industria. En la **Figura 1.15** se muestra un esquema del proceso de absorción de olefinas con aceite.

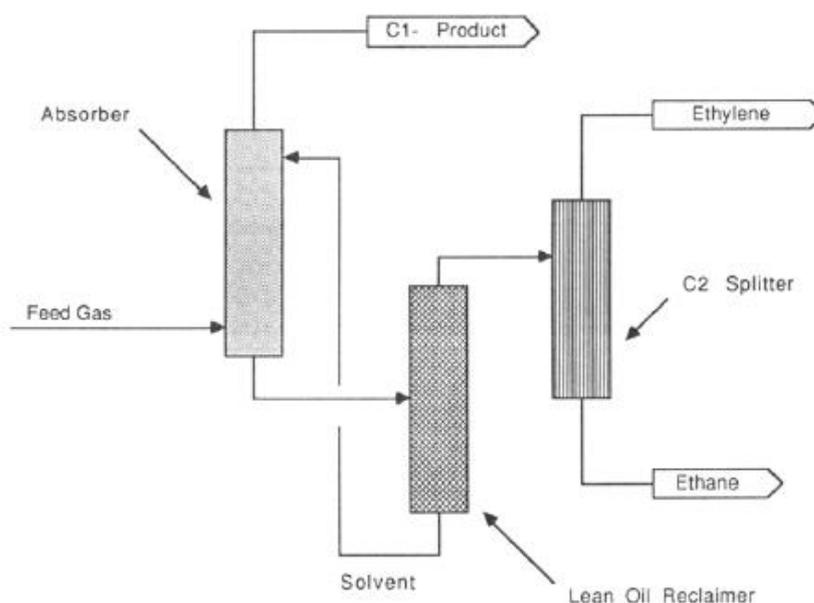


Figura 1.15. Diagrama de flujo de un proceso de absorción de etileno con aceite. [14].

Por otro lado, es posible llevar a cabo una absorción química mediante reacción reversible de complejación de la olefina con cationes de plata o cobre. En este proceso la mezcla olefina/parafina se pone en contacto con la disolución complejante

en un tanque donde ocurre la reacción de complejación de la olefina con el catión metálico. Posteriormente la mezcla complejo/parafina se hace pasar por una columna de recuperación de parafinas, saliendo por fondos el complejo. Por último, se revierte la reacción de complejación en un tercer recipiente elevando la temperatura y se recircula la disolución complejante, **Figura 1.16**.

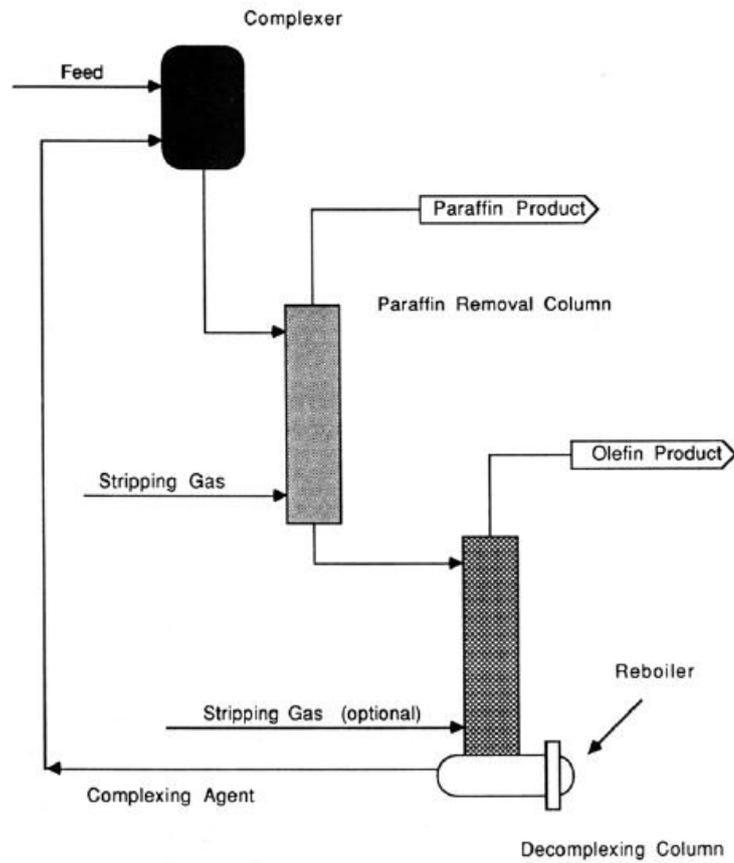


Figura 1.16. Diagrama de flujo de un proceso de absorción química con metales.
[14].

1.5. PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

El uso de membranas para llevar a cabo la separación de mezclas olefina/parafina tiene un gran potencial para sustituir a la destilación criogénica. Se han estimado unos costes de operación de los procesos con membranas cuatro veces menores que para las unidades de destilación. Este proyecto se ha centrado en el desarrollo de membranas poliméricas de transporte facilitado, que se estudiará más adelante en este trabajo; sin embargo, existen otros sistemas de membranas con interés industrial.

1.5.1 Membranas líquidas soportadas

Las membranas líquidas soportadas (SLM) son el tipo más sencillo de membrana líquida y se preparan impregnando una membrana microporosa con una disolución que contiene un agente facilitador, como se aprecia en la **Figura 1.17**, el cual reacciona selectiva y reversiblemente con la olefina transportándola a través de la membrana.

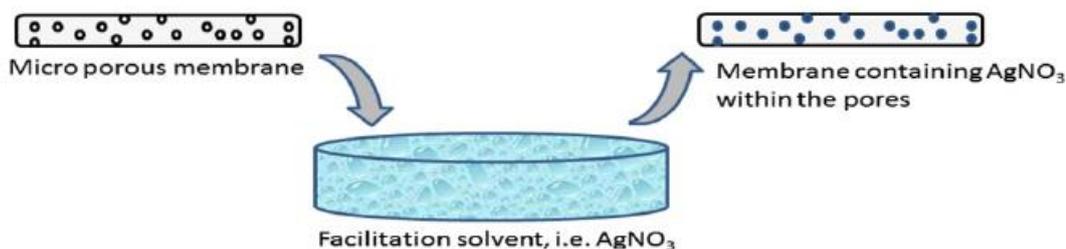


Figura 1.17. Preparación de una membrana líquida soportada [16].

Los fundamentos del proceso de transporte facilitado se discutirán más adelante en este trabajo cuando se expliquen los principios que rigen la permeación de gases en membranas poliméricas densas de transporte facilitado. El principal inconveniente de las membranas líquidas soportadas es la pérdida de la disolución del interior de los poros debido al gradiente de presión que debe ser aplicado para llevar a cabo la separación o a la evaporación del disolvente.

1.5.2 Contactores de fibras huecas

Una mejora en el proceso de separación mediante membranas líquidas consiste en disponer el sistema en una configuración de fibras huecas. En un contactor de fibras huecas la mezcla gaseosa a separar circula por un lado del contactor, por ejemplo por

el interior de las fibras, y la disolución con el agente facilitador por el otro. En la interfase de la membrana la olefina se solubiliza gracias a la presencia del agente complejante mientras que la parafina es rechazada, como se aprecia en la **Figura 1.18**.

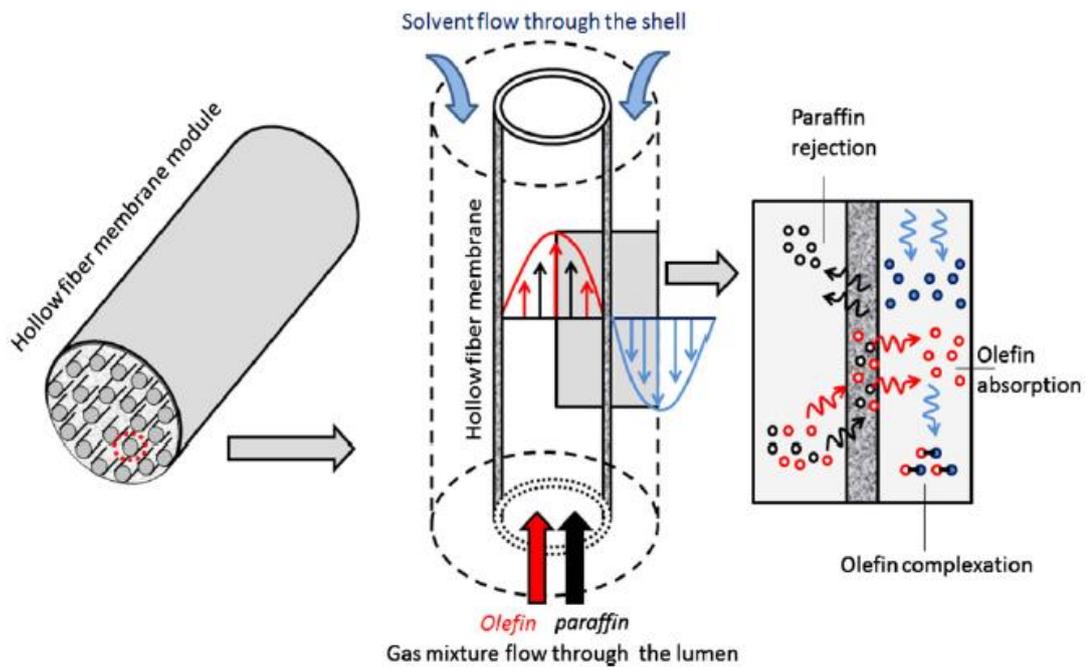


Figura 1.18. Esquema del funcionamiento de un contactor de fibras huecas para la separación de mezclas olefina/parafina [16 rami faiz membranas liquidas].

La principal ventaja de esta tecnología es la existencia de una gran área interfacial efectiva para la separación, en un rango de 500-5000 m²/m³ [16].

1.6. COORDINACIÓN π DE OLEFINAS CON CATIONES METÁLICOS

La formación de complejos donador/aceptor de electrones entre olefinas y algunos metales de transición es conocida desde hace bastante tiempo. Los complejos metal-olefina fueron identificados por primera vez en 1827 cuando se descubrió la formación del complejo platino(II)-etileno, conocido como Sal de Zeise. La naturaleza de este enlace fue explicada por primera vez por Dewar en 1951 y más tarde por Chatt y Duncanson quienes propusieron un modelo de enlace conocido como complejación por enlace π .

El complejo se forma por un enlace doble entre el catión metálico y la olefina. El componente σ del enlace se forma por el solape del orbital "s" vacante más externo del metal con el orbital molecular π del doble enlace de la olefina. El componente π del enlace de coordinación se forma por la donación de electrones desde el orbital "d" más externo del metal al orbital molecular vacante π^* de la olefina, como se puede apreciar en la **Figura 1.19**.

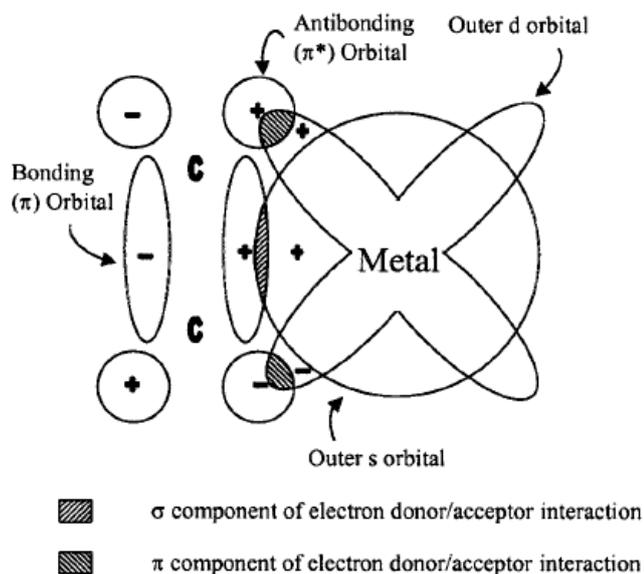


Figura 1.19. Modelo Dewar-Chatt-Duncanson para la complejación por enlace π [17].

El enlace de coordinación aplicado a los procesos de separación de mezclas olefina/parafina tiene dos beneficios potenciales. La utilización de un agente másico de separación, en lugar de un agente térmico de separación, conlleva una importante

reducción de la energía necesaria para el proceso. Además, una agente separador selectivo con una rápida cinética de reacción permite el uso de contactores más pequeños que las actuales columnas de destilación y dota al proceso de una alta selectividad [17].

La fuerza del enlace de coordinación π se sitúa justo en el rango deseable para que el complejo sea estable pero pueda revertirse la reacción, como se muestra en la **Figura 1.20**.

Dada la reversibilidad de sus complejos y su bajo coste relativo, los cationes Ag^+ y Cu^+ son los metales de transición más adecuados para la separación.

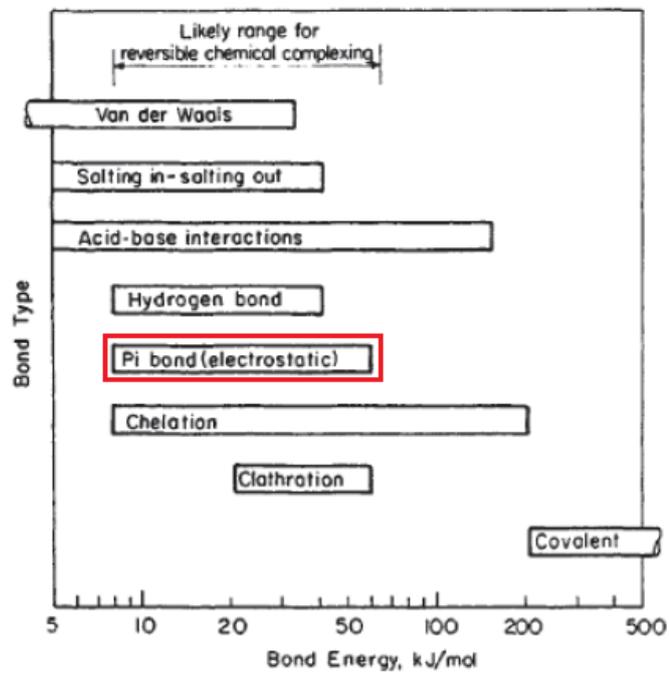


Figura 1.20. *Diferentes energías de enlace, la energía del enlace π resaltada en rojo [17].*

1.7. TRANSPORTE FACILITADO MEDIANTE MEMBRANAS

COMPUESTAS

En este trabajo se ha propuesto retomar el estudio de las membranas compuestas reactivas que se viene desarrollando en el grupo de Procesos Avanzados de Separación (PAS) del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. Estas membranas están formadas por una matriz polimérica en la que se dispersa una sal de plata y se añade cierta cantidad de líquido iónico como aditivo.

En estos sistemas se hace uso de la propiedad de las olefinas para coordinarse con los cationes de plata de forma reversible. El proceso de separación consiste en hacer pasar por un lado de la membrana la mezcla olefina/parafina; la parafina, que no puede complejarse por no tener doble enlace, no permea, mientras que la olefina es captada por la reacción de coordinación con el catión de plata ("*carrier*") y pasa al otro lado de la membrana, donde ocurre la reacción reversible quedando la olefina libre.

Esta técnica de separación presenta los beneficios que se comentaron anteriormente para las tecnologías basadas en la coordinación de olefinas. Además, al tratarse de un proceso de separación mediante membranas permite la intensificación de procesos.

1.7.1. Membranas poliméricas densas

Las membranas poliméricas densas no disponen de poros en su estructura por lo que el flujo de un gas se produce por el mecanismo de disolución-difusión, que consta de tres pasos:

- 1- Disolución los componentes gaseosos de la alimentación en el cuerpo polimérico de la membrana en función de su constante de solubilidad.
- 2- Difusión de cada especie gaseosa individual en función de su gradiente de actividad.
- 3- Desorción de los componentes en la cara del permeado.

Los parámetros que rigen el mecanismo de disolución-difusión son: a) la solubilidad del gas en el polímero "S" y b) la difusividad del gas en el polímero "D". El producto de ambos "P", se conoce como permeabilidad del gas en el polímero.

La separación utilizando únicamente una membrana densa es posible si la difusividad, la solubilidad o ambos parámetros son superiores para una de las especies de la mezcla. En el caso de la mezcla olefina/parafina ambas moléculas son muy parecidas por lo que no se puede emplear para llevar a cabo la separación; sin embargo, el mecanismo estará presente en la membrana compuesta como veremos más adelante [18].

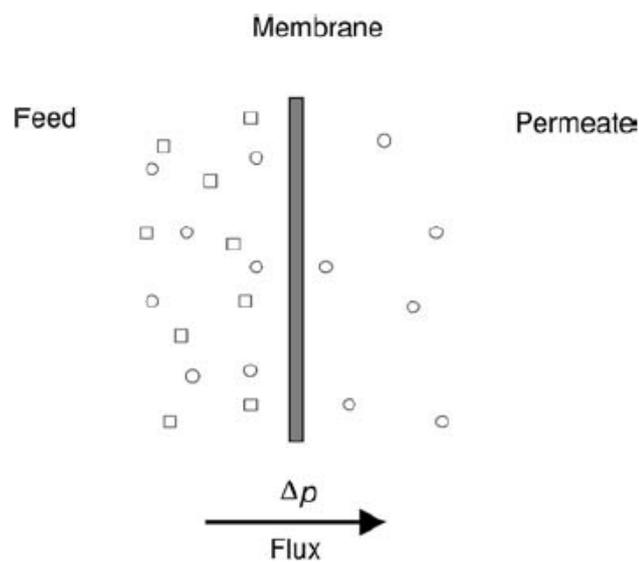


Figura 1.21. Esquema de la separación mediante membranas densas [18].

1.7.2. Líquidos Iónicos

Las membranas poliméricas densas de transporte facilitado incluyen en su composición líquidos iónicos como aditivos. Los líquidos iónicos (IL) o líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) son líquidos compuestos únicamente por iones. A diferencia de las sales fundidas, que necesitan muy altas temperaturas para ser un líquido compuesto únicamente por iones, los líquidos iónicos son líquidos a temperaturas entre -96 °C y 200 °C. La **Figura 1.22** muestra la diferencia entre un cristal iónico, una disolución salina y un líquido iónico.

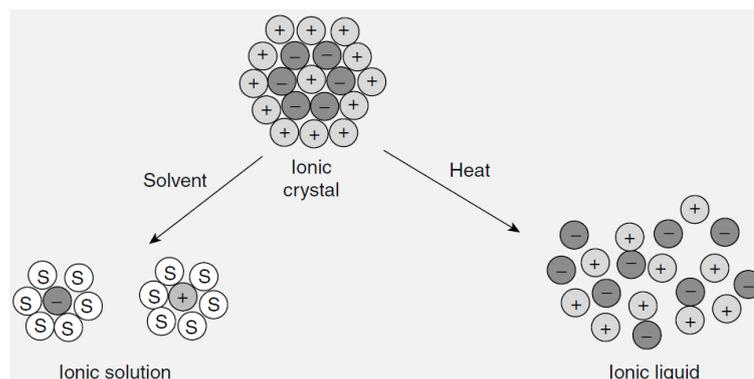


Figura 1.22. Representación de un cristal iónico, una sal en disolución y un líquido iónico [19].

Existe una amplia variedad de cationes y aniones disponibles para formar un líquido iónico, la elección del catión y el anión varía enormemente las características fisicoquímicas del compuesto en función de las necesidades; de esta manera se pueden ajustar la reactividad, la densidad, la viscosidad, la solubilidad o el punto de ebullición entre otras propiedades, como se aprecia en la **Figura 1.23**. Esto convierte a los líquidos iónicos en compuestos muy versátiles que pueden actuar como "disolventes de diseño".

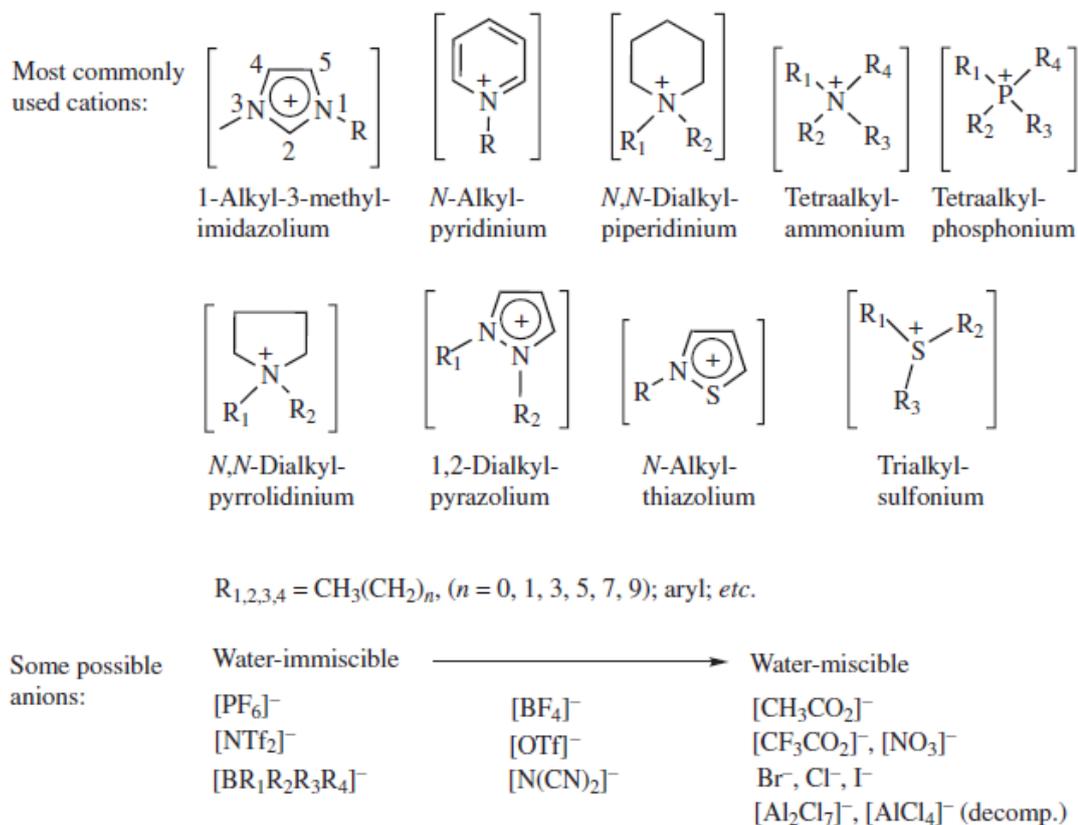


Figura 1.23. Cationes y aniones más empleados [19].

Una de las propiedades más útiles de los líquidos iónicos es que, al tratarse de sales, no tienen presión de vapor apreciable, por lo que pueden sustituir a los disolventes orgánicos tradicionales evitando las pérdidas de disolvente por evaporación, además no presentan inflamabilidad. Las características más reseñables de los líquidos iónicos se resumen a continuación [20]:

1. Rango de fase líquida de 300 °C (-96 °C a 200 °C).
2. Excelente capacidad para disolver sustancias orgánicas, inorgánicas y materiales poliméricos.
3. Algunos son sensibles al agua y otros son hidrófobos y estables en aire.
4. Excelente estabilidad térmica hasta los 500 °C.
5. Fáciles de preparar y adquirir.
6. Presión de vapor inapreciable.
7. No inflamables.
8. Reactividad muy selectiva.
9. Se pueden emplear como catalizadores y como disolventes.

Estas características hacen que los líquidos iónicos puedan desempeñar un importante papel como disolventes en los procesos de separación de mezclas olefina/parafina mediante transporte facilitado, como veremos posteriormente.

1.7.3. Membranas compuestas. Estructura y mecanismos de transporte facilitado.

Integrando los principios de coordinación por enlace π de olefinas, la tecnología de membranas y el uso de líquidos iónicos, se da lugar a la tecnología de separación de mezclas olefina/parafina mediante membranas compuestas de transporte facilitado.

Las membranas de transporte facilitado contienen un carrier (en este caso el catión Ag^+) que reacciona selectivamente y reversiblemente con la olefina y la transporta a través de la membrana hasta el otro lado, donde se produce la reacción de descomplejación. La fuerza impulsora del transporte es la diferencia de presiones parciales de la especie gaseosa entre las dos caras de la membrana [21]. Como la

reacción de complejación sólo se produce con la olefina, el proceso permite alcanzar altas selectividades.

El carrier se puede comportar de dos maneras bien diferenciadas; si el carrier es capaz de moverse libremente en el cuerpo de la membrana entonces el mecanismo se conoce como "carrier móvil" y el complejo formado difunde hasta el otro lado de la membrana. Sin embargo, si el catión está unido a las cadenas poliméricas, entonces la olefina atraviesa la membrana "saltando" de catión en catión, en lo que se conoce como "carrier fijo"; el esquema de estos dos procesos se puede observar en la **Figura 1.24**.

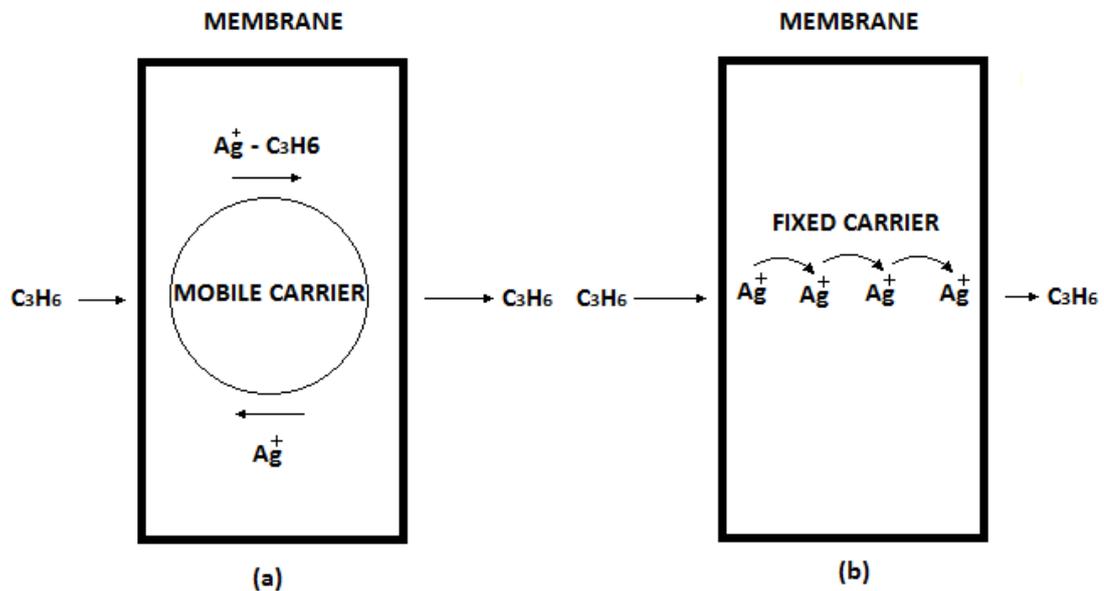


Figura 1.24. Mecanismos de transporte facilitado: a) Carrier móvil; b) Carrier fijo.

La adición un líquido iónico cumple varios cometidos. En primer lugar, al tratarse de un líquido sin presión de vapor, queda atrapado entre las cadenas poliméricas disminuyendo su rigidez, permitiendo aumentar el volumen libre y por tanto, aumentando la permeabilidad de las especies gaseosas. Por otro lado, el líquido iónico tiene mayor afinidad por las olefinas que los hidrocarburos utilizados habitualmente como disolventes. Además, aumenta la estabilidad del catión Ag^+ , que tiende a degradarse con la luz y la temperatura. Por último, la presencia de una fase líquida en el interior de la membrana permite la existencia del mecanismo de transporte mediante carrier móvil.

La estructura propuesta para la membrana consiste en una matriz formada por las cadenas del polímero entre las que queda atrapado el líquido iónico, quedando el catión Ag^+ repartido; una parte disuelta en el líquido iónico actuando como carrier móvil y otra parte enlazada a las cadenas poliméricas actuando como carrier fijo. En la **Figura 1.25** se muestra la estructura propuesta para las membranas compuestas. El mecanismo de disolución-difusión sigue actuando para ambas especies aunque el flujo que provoca es muy inferior al generado por el transporte facilitado [22].

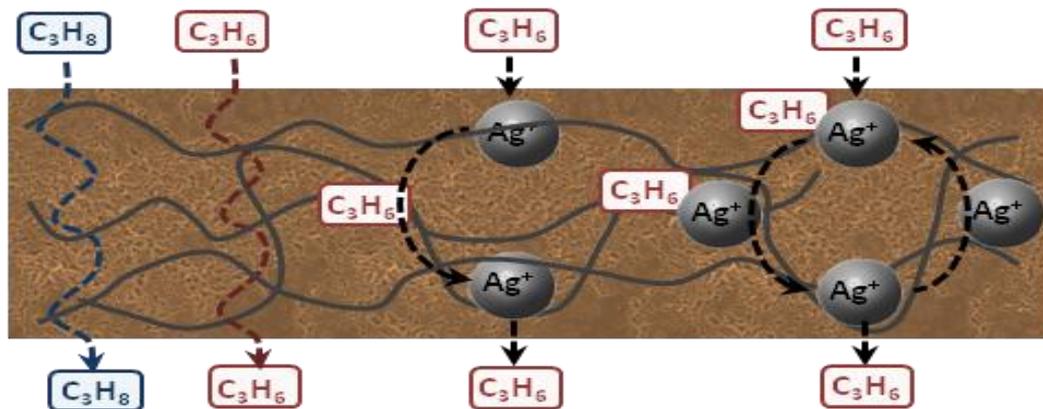


Figura 1.25. Estructura y mecanismos de transporte en una membrana compuesta para la separación de mezclas olefina/parafina [22].

1.7.4. Desarrollo de un modelo matemático.

Con el objetivo de predecir el comportamiento del proceso y obtener las condiciones óptimas de operación para poder diseñar una planta industrial de separación de mezclas olefina/parafina mediante membranas compuestas, se hace necesario desarrollar un modelo matemático del sistema. Una vez propuesta la composición, la estructura de la membrana y los mecanismos de transporte que actúan en su interior, se puede plantear cuál es la contribución de cada mecanismo al proceso global de transporte facilitado. Para ello es necesario conocer los parámetros de transporte en cada uno de los componentes de la membrana. En este trabajo se estudiará el proceso de permeación en la matriz polimérica, como veremos más adelante.

1.8. ANTECEDENTES

El estudio de las membranas compuestas de transporte facilitado viene precedido de varios trabajos anteriores en el grupo de Procesos Avanzados de Separación (PAS) del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria; todos ellos con el objetivo de encontrar tecnologías que permitieran avanzar en la integración de procesos para la separación de mezclas olefina/parafina.

Los primeros trabajos se centraron en el estudio de la solubilidad de las especies gaseosas en la mezcla líquido iónico/ Ag^+ , encontrándose que la formación del complejo olefina-metal es exotérmica y que se puede revertir aplicando agitación vigorosa y vacío [23, 24].

Más tarde se analizó la cinética de absorción de propileno en el medio absorbente formado por el líquido iónico y la plata, determinándose los parámetros fisicoquímicos necesarios para predecir la velocidad de absorción [25].

Con el objetivo de estudiar la implementación del proceso de separación en equipos industriales, se llevaron a cabo varios trabajos en los que se emplearon contactores de membranas, analizando asimismo la influencia de la composición de la alimentación y de la carga de plata. También se desarrollaron membranas líquidas soportadas [26, 27].

Por último, se llevó a cabo un estudio sobre el uso de membranas compuestas, incluyendo una detallada caracterización de las mismas, obteniéndose una alta permeabilidad y selectividad del propileno [22].

A nivel internacional destacan las tempranas contribuciones de Richard D. Noble en lo referente al mecanismo de carrier fijo en membranas poliméricas [28-30], el estudio sobre la degradación de los cationes plata de T.C. Merkel [31] y las contribuciones de W.J. Koros y R.W. Baker a la tecnología de membranas para la separación de mezclas olefina/parafina [32,33].

1.9. OBJETIVOS

El presente proyecto aborda el estudio de la separación de mezclas olefina/parafina mediante membranas compuestas, siendo los principales objetivos:

1. El diseño y puesta a punto de un sistema experimental para realizar ensayos de permeación según la técnica de "time-lag" a volumen constante y presión variable.
2. La determinación de los valores de solubilidad (S), difusividad (D) y permeabilidad (P) para distintos gases de interés, en la matriz polimérica de PVDF-HFP, así como en el sistema "polímero/líquido iónico" mediante ensayos de permeación de tipo "time-lag".
3. Determinar la influencia de la temperatura en el proceso de separación.
4. Determinar la influencia de la adición de líquidos iónicos en la composición de la membrana.

Los resultados obtenidos permitirán el desarrollo de un modelo matemático del sistema.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. MÉTODO DE PERMEACIÓN TIME-LAG

La técnica de permeación "time-lag" fue concebida por primera vez en 1920 por Daynes para estudiar el transporte de materia a través de membranas elastoméricas [34].

Un aparato de permeación para time-lag a volumen constante y presión variable consiste en dos cámaras separadas por la membrana a ensayar. A tiempo cero se introduce el gas de interés en la cámara superior. Mientras se mantiene la presión en dicha cámara constante, se registra el aumento de presión en la cámara inferior, que se produce como consecuencia del paso del gas a través de la membrana. El aumento apreciable de presión en la cámara inferior se produce únicamente tras un período de tiempo conocido como time-lag (Θ). Pasado el time-lag se inicia un proceso de difusión en estado cuasi-estacionario hasta que la presión en ambas cámaras se iguala. En la **Figura 2.1** se puede apreciar un esquema del experimento.

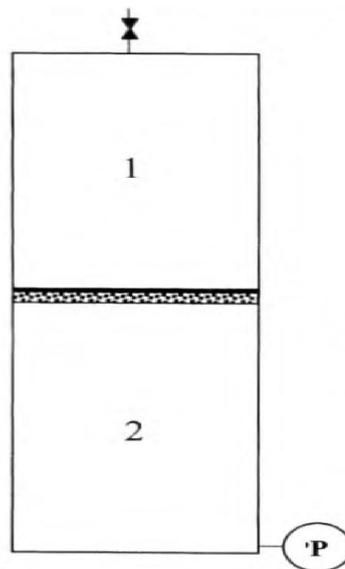


Figura 2.1. Esquema de un experimento de permeación "time-lag" [35].

La expresión matemática del aumento de presión en la cámara inferior se puede obtener comenzando por aplicar la segunda ley de Fick a los límites de la membrana:

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (ec. 1)$$

Donde D es el coeficiente de difusividad, que se asume constante, " c " es la concentración de la especie gaseosa en el interior de la membrana, " x " es la dimensión del espesor de la membrana y " t " es el tiempo. Para una membrana plana se pueden asumir las siguientes condiciones de contorno: la membrana está inicialmente libre de gas (ec. 2a), se alcanza el equilibrio en la interfase sólido-gas según la ley de Henry (ec. 2b), y la concentración de la especie gaseosa en el lado de la membrana que da a la cámara inferior tiende a cero (ec. 2c):

$$c(x, 0) = 0 \quad (ec. 2a)$$

$$c(0, t) = c_0 = S \cdot P_0 \quad (ec. 2b)$$

$$c(L, t) = c_L \approx 0 \quad (ec. 2c)$$

Siendo L el espesor de la membrana, P_0 la presión en la cámara superior, y S la constante de solubilidad de la especie gaseosa en el sólido. Integrando la ecuación de Fick con las condiciones de contorno mediante transformadas de Laplace, operando y despreciando términos, se llega a la expresión para la presión en la cámara de permeado en función del tiempo para la zona de flujo cuasi-estacionario:

$$P_L(t) = A \frac{R \cdot T \cdot S \cdot D \cdot P_0}{V \cdot L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (ec. 3)$$

La ecuación anterior es una recta, de la cual se pueden extraer el término que sustrae al tiempo, conocido como "time-lag" (Θ), y la pendiente (a):

$$\Theta = L^2 / 6D \quad (ec. 4)$$

$$a = A \frac{R \cdot T \cdot S \cdot D \cdot P_0}{V \cdot L} \quad (ec. 5)$$

Operando se pueden despejar D y S :

$$D = L^2 / 6\Theta \quad (ec. 6)$$

$$S = \frac{V \cdot L \cdot a}{A \cdot D \cdot R \cdot T \cdot P_0} \quad (ec. 7)$$

Donde θ es el time-lag, obtenido gráficamente mediante la intersección del tramo recto de la gráfica con el eje de abscisas, como se aprecia en la **Figura 2.2**, V es el volumen de la cámara de permeado, "a" es la pendiente de la recta, A es el área efectiva de la membrana, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

Este método permite obtener simultáneamente la difusividad D , la solubilidad S y la permeabilidad P como producto de ambos [35]:

$$P = D \cdot S \quad (\text{ec. 8})$$

El empleo de esta técnica en este trabajo se justifica por la necesidad, dados los objetivos planteados previamente, de obtener no sólo el valor de la permeabilidad P , sino también los de difusividad D y solubilidad S .

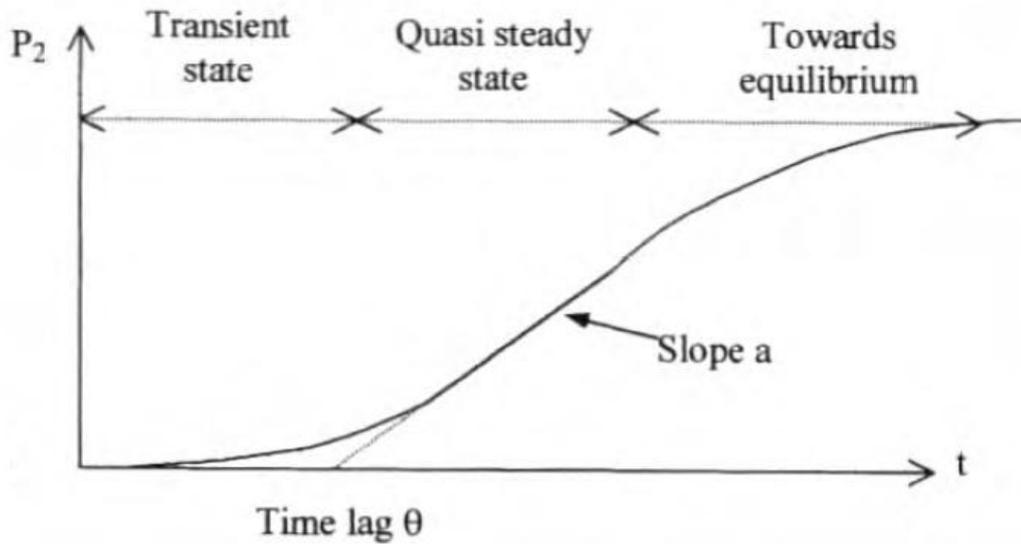


Figura 2.2. Representación gráfica de la evolución de la presión en la cámara de permeado en un experimento de permeación time-lag [35].

2.2. REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos y materiales empleados en el desarrollo experimental de este trabajo son:

- Poli(vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno) PVDF-HFP, suministrado por SIGMA-ALDRICH.

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

Pureza: 99%

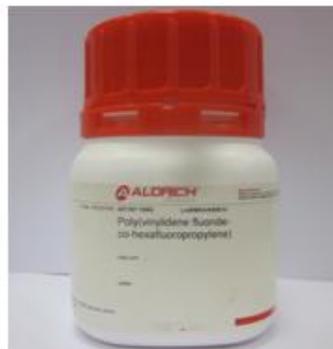
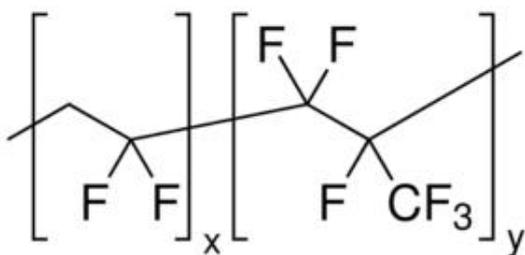


Figura 2.3. PVDF-HFP.

- BMImBF₄, suministrado por Iolitec

Fórmula molecular: C₈H₁₅BF₄N₂

Pureza >99%

Densidad: 1,17 g/cm³

Viscosidad a 298 K: 72,3 cP

Peso molecular: 226,02 g/mol

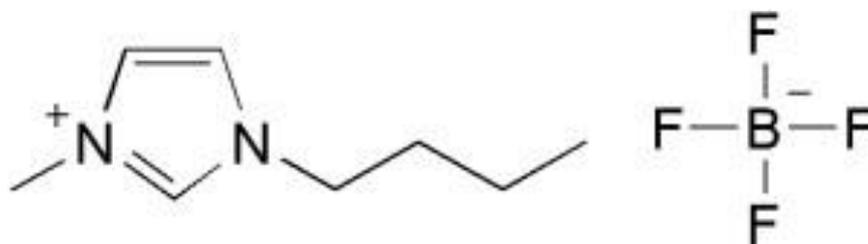


Figura 2.4. Líquido iónico BMImBF₄.

- Tetrahidrofurano (THF), suministrado por PANREAC.

Fórmula molecular: C_4H_8O

Pureza: >99%

Densidad: $0,890 \text{ g/cm}^3$

Peso molecular: $72,11 \text{ g/mol}$



Figura 2.5. *Tetrahidrofurano (THF).*

- Propileno, suministrado por PRAXAIR.

Fórmula molecular: C_3H_6

Peso molecular: $42,08 \text{ g/mol}$

Pureza: 99,5%

- Propano, suministrado por PRAXAIR.

Fórmula molecular: C_3H_8

Peso molecular: $44,1 \text{ g/mol}$

Pureza: 99,5%

- Dióxido de carbono, suministrado por AIR LIQUID.

Fórmula molecular: CO_2

Peso molecular: $44,01 \text{ g/mol}$

Pureza: 99%



Figura 2.6. *Botellas de gases.*

2.3. SISTEMA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental consta de dos partes; en primer lugar es necesario sintetizar las membranas y posteriormente se lleva a cabo el experimento de permeación.

2.3.1. Síntesis de membranas

La síntesis de membranas se ha llevado a cabo mediante la técnica de "solvent casting". Esta técnica consiste en preparar una disolución del polímero en un disolvente orgánico; posteriormente se vierte la disolución en un molde y se evapora el disolvente aplicando calor y vacío, quedando únicamente el polímero, que forma una película sobre la superficie del molde.

Para llevar a cabo la síntesis de membranas se han empleado los siguientes equipos y materiales:

- Balanza analítica

Se ha utilizado la balanza analítica para llevar a cabo la pesada del polímero.

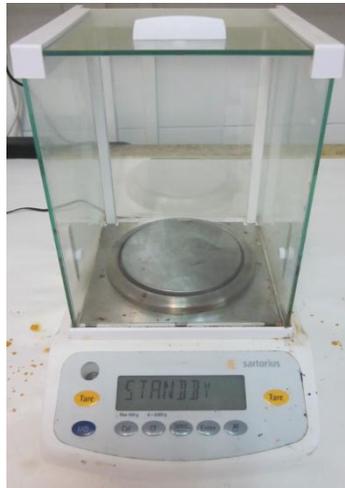


Figura 2.7. Balanza analítica.

- Material de vidrio

Se han empleado viales de vidrio con tapón de rosca para preparar la disolución polimérica y placas de Petri de vidrio para hacer el casting.



Figura 2.8. *Viales y placa de Petri de vidrio.*

- Placa calefactora
Utilizada para disolver completamente el PVDF-HFP en el vial de vidrio.



Figura 2.9. *Placa calefactora.*

- Horno de vacío
Se ha utilizado un horno de vacío de la marca MEMMERT (**Figura 2.10**) para llevar a cabo la evaporación del disolvente mediante la aplicación de calor y vacío. Consta de dos módulos superpuestos, el superior es el horno y el inferior es el compartimento de la bomba.



Figura 2.10. *Horno de vacío.*

2.3.2. Equipo de permeación de gases

El equipo experimental empleado para la realización de los experimentos de permeación sigue el esquema habitual de un montaje para time-lag a volumen constante y presión variable, cuyo fundamento teórico se ha discutido anteriormente.

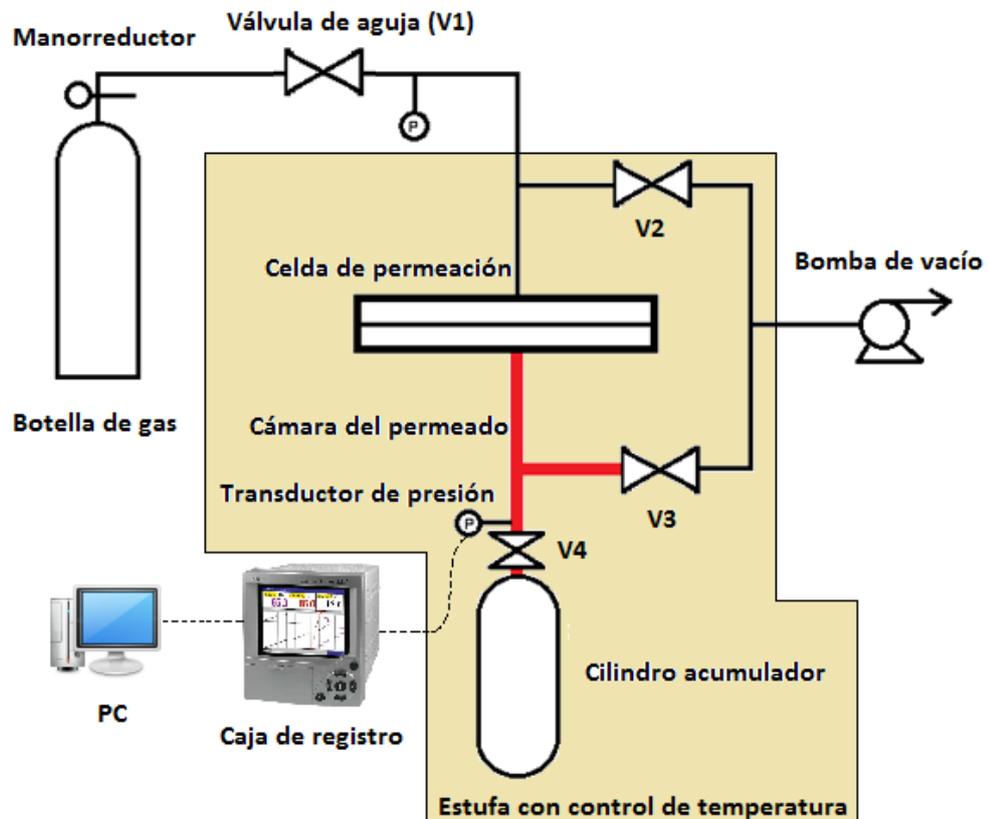


Figura 2.11. *Diagrama del sistema experimental.*

El montaje experimental está representado en la **Figura 2.11**. Consta de una botella del gas de interés dotada de manorreductor; una válvula de aguja para limitar el flujo de gas al comenzar el experimento, evitando así dañar la membrana por un golpe repentino de presión; un transductor de presión para conocer la presión de alimentación; una celda de permeación de acero inoxidable; una cámara de permeado, constituida por conducciones de mayor diámetro que el resto; un transductor de presión para el rango de vacío, conectado a una caja de registro y ésta a un ordenador con software de tratamiento de datos; un cilindro acumulador para aumentar el volumen de la cámara de permeado si se esperan altos flujos; una bomba de vacío para evacuar el sistema y desgasar la membrana; y una estufa con control de temperatura para modificar las condiciones del experimento.

- Estufa con control de temperatura
Se ha empleado una estufa de la casa MEMMERT (**Figura 2.12**) para controlar la temperatura a la que se realizan los experimentos.



Figura 2.12. Estufa con control de temperatura.

- Bomba de vacío
La bomba de vacío de difusión de aceite EDWARDS, modelo RV3 (**Figura 2.13**), se ha empleado para acondicionar el sistema y para someter a la

membrana a vacío, desorbiendo así cualquier especie gaseosa de experimentos previos.



Figura 2.13. Bomba de vacío.

- Transductor de presión de la cámara de alimentación
Se trata de un transductor de presión de diafragma de la marca APLISENS, modelo PCE-28 con rango de presión de 0 a 6 bar, empleado para conocer con exactitud la presión en la cámara superior.



Figura 2.14. Transductor de presión de la cámara superior.

- Transductor de presión de la cámara de permeado
Se ha empleado un transductor de presión de diafragma de la casa EDWARDS, modelo C02 con rango de presión de 0 a 400 mbar para medir la presión de la cámara de permeado..



Figura 2.15. *Transductor de presión de la cámara de permeado.*

- Válvulas

Se ha utilizado una válvula de aguja para controlar la inyección de gas en la cámara de alimentación y válvulas de bola en el resto de los casos.



Figura 2.16. *Válvula de bola (izda.) y válvula de aguja (dcha.).*

- Celda de permeación

Se trata de una celda de permeación en acero inoxidable de la marca MILLIPORE de 47 mm de diámetro, con una entrada y una salida. Consta de un soporte metálico perforado para fijar la membrana y juntas tóricas de silicona.



Figura 2.17. *Celda de permeación.*

- Soportes para la membrana

Se han utilizado soportes de nylon SUPELCO 66 con un diámetro de poro de $0,2\ \mu\text{m}$, espesor de $175\ \mu\text{m}$ y $47\ \text{mm}$ de diámetro para evitar la rotura de la membrana por el efecto de la presión.

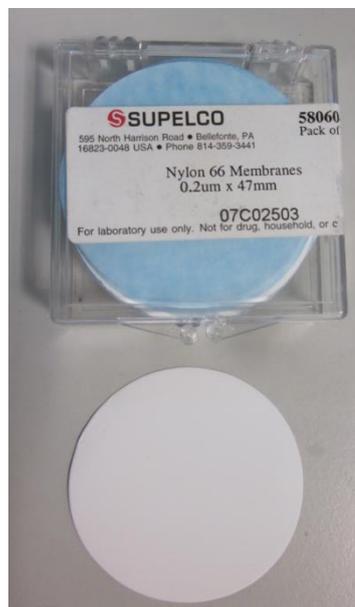


Figura 2.18. *Soportes de nylon.*

- Caja de registro

El aparato registrador gráfico de la marca ENDRESS HAUSER, modelo RSG-30 ECOGRAPH T se ha utilizado para recoger la señal de los transductores de presión. El aparato permite la lectura directa de la medida en

un display, así como la conexión USB con un ordenador para importar un registro grabado.



Figura 2.19. Aparato registrador.

El volumen de permeado del aparato de time-lag es de $16,5 \text{ cm}^3$ sin el cilindro acumulador y de $33,5 \text{ cm}^3$ si se emplea el cilindro acumulador. El área efectiva de permeación, una vez colocada la junta de silicona, es de $12,57 \text{ cm}^2$.

Uno de los fenómenos más importantes que hay que controlar en la construcción de un equipo de time-lag es la existencia de fugas. El nivel de fuga en la cámara de permeado debe ser inferior a $0,1 \text{ mbar/h}$; esto ha requerido un importante esfuerzo por identificar las zonas críticas y sellarlas mediante teflonado.

2.4. SECUENCIA EXPERIMENTAL

La secuencia experimental se ha diseñado para cumplir con los objetivos del trabajo: hallar los parámetros D, S, P, que rigen el proceso de permeación en la matriz polimérica para propano y propileno, por ser los componentes de la mezcla problema, y para dióxido de carbono, porque es un gas de ensayo habitual que permite la comparación con otros trabajos de la bibliografía. Por otro lado, se ha estudiado la influencia de la temperatura en el proceso de permeación. Por último, se ha analizado la mejora en los valores de permeabilidad como resultado de la introducción de un líquido iónico en la composición de la membrana.

Para ello se ha llevado a cabo la siguiente programación de experimentos:

- Experimentos de permeación de propileno, propano y CO₂ en la matriz polimérica de PVDF-HFP a 298, 308 y 318 K. Uno de los objetivos de la separación con membranas es la operación a temperaturas en el rango ambiental, por lo que no hay especial interés en hacer ensayos a más temperatura que 318 K.
- Experimentos de permeación de propileno y propano en el sistema PVDF-HFP/BMI₄BF₄ a 298 K, lo cual permitirá cuantificar la mejora producida por el uso de líquidos iónicos.

La **Tabla 2.1** recoge la programación de experimentos.

Tabla 2.1. *Diseño de experimentos.*

Temperatura (K)	Membrana	Gas		
		Propileno	Propano	CO ₂
298	PVDF-HFP	•	•	•
	PVDF-HFP/BMI ₄ BF ₄	•	•	-
308	PVDF-HFP	•	•	•
	PVDF-HFP/BMI ₄ BF ₄	-	-	-
318	PVDF-HFP	•	•	•
	PVDF-HFP/BMI ₄ BF ₄	-	-	-

En todos los casos se ha empleado una presión de alimentación de 3,5 bar; dado el vacío realizado en la cámara de permeado, resulta un gradiente impulsor del proceso de permeado de 3,5 bar.

2.5. DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO TIPO

Antes de realizar cada experimento de permeación es necesario preparar la membrana. Para ello se disuelve el polímero PVDF-HFP en 10 mL de THF durante 24 horas, en un vial de vidrio sellado para evitar la evaporación del disolvente, con agitación a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se eleva la temperatura del vial a 313 K durante 5 minutos con agitación para disolver el polímero completamente. Si la membrana incorpora BMimBF₄ en su composición se añade la cantidad requerida al vial justo después de disolver el polímero. Finalmente se vierte la disolución polimérica en una placa de Petri de vidrio y se evapora el disolvente a 298 K y 300 mbar durante 24 horas en el horno de vacío. Se mide el espesor de la membrana con ayuda del micrómetro MITUTOYO Digmatic Series 369 que se muestra en la **Figura 2.20**, con un error de $\pm 0,001$ mm.



Figura 2.20. *Micrómetro.*

Una vez sintetizada la membrana es necesario eliminar cualquier especie gaseosa que pudiera existir en el interior de la misma para satisfacer la condición de contorno expresada en la *ecuación 2.a*; para ello se colocan en la celda un soporte de nylon, la membrana y la junta tórica que asegura un correcto sellado y se cierra la celda. Se cierran las válvulas V1 y V4 para aislar la celda y se abren las válvulas V2 y V3 que conectan las dos partes de la celda con la bomba de vacío; se conecta la bomba y se deja el sistema a vacío durante 24 horas. Durante el desgasado se selecciona la temperatura a la que se va a llevar a cabo el experimento de permeación, de manera que pasadas las 24 horas se haya alcanzado el equilibrio térmico.

Con la membrana ya desgasada y a la temperatura deseada, se cierran las válvulas V2 y V3, quedando la celda aislada y a vacío. Para comenzar el experimento se selecciona en el manorreductor de la botella una presión de alimentación de 3,5 bar,

la cual asegura un buen gradiente impulsor sin riesgo de dañar la membrana, y se abre la válvula de aguja V1 lentamente para presurizar la parte superior de la celda. En ese momento comienza el proceso de permeación. El aumento de presión en la cámara de permeado es recogido por el transductor y queda grabado en la caja de registro. El experimento se prolonga durante el tiempo necesario para obtener una gráfica en la que aparezcan de forma correcta el periodo de time-lag y el tramo recto del flujo en estado cuasi-estacionario. No es necesario dejar el sistema evolucionar hasta el equilibrio de presiones a ambos lados de la membrana.

Una vez acabado el experimento se cierra la válvula de aguja V1 para cortar la alimentación y se evacúa el sistema. Si se va a volver a experimentar con la misma membrana se pone el sistema a desgasar, en caso contrario se abre la celda y se examina la membrana para comprobar su estado.

Los datos recogidos por la caja de registro se transfieren a un ordenador con ayuda del software ENDRESS HAUSER ReadWin® 2000 (v.1.27.5.0.) y se representa la presión de la cámara de permeado frente al tiempo, obteniéndose una gráfica como la representada en la **Figura 2.21**.

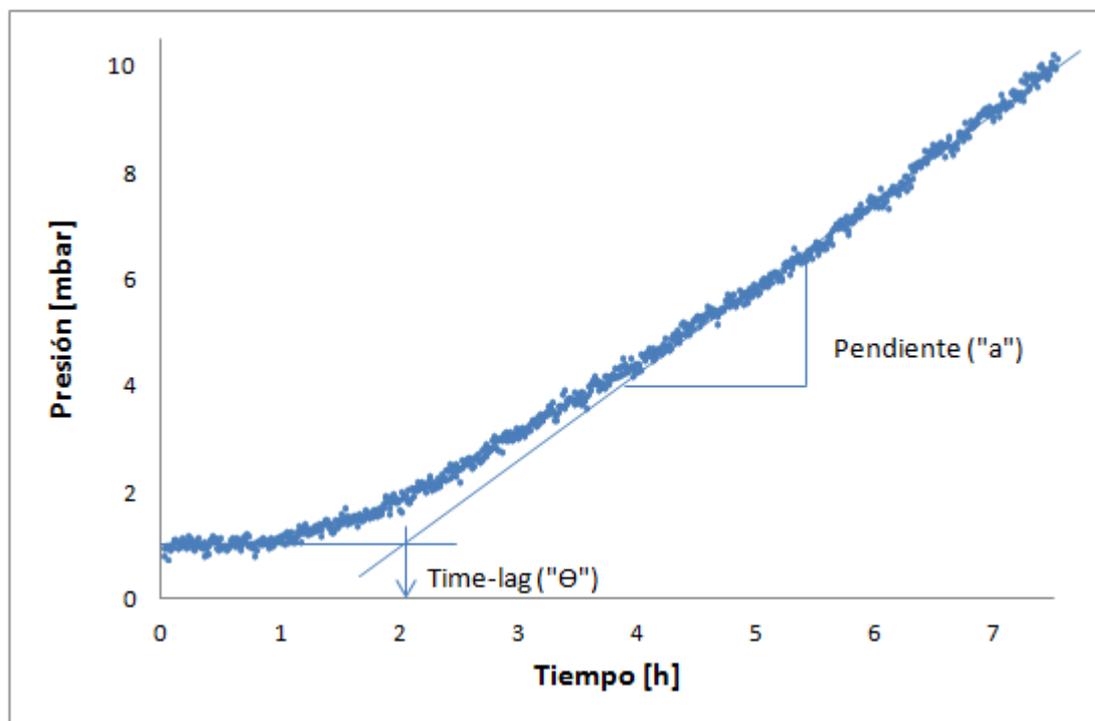


Figura 2.21. Método gráfico para la obtención de la pendiente y el time-lag.

Se realiza un ajuste lineal del tramo recto de la representación para obtener la pendiente y se halla el time-lag mediante la intersección de la pendiente con la abscisa. Por último, se calculan los valores de difusividad D , solubilidad S y permeabilidad P empleando las *ecuaciones 6, 7 y 8* discutidas previamente:

$$D = L^2 / 6\theta \quad (ec.6)$$

$$S = \frac{V \cdot L \cdot a}{A \cdot D \cdot R \cdot T \cdot P_0} \quad (ec.7)$$

$$P = D \cdot S \quad (ec.8)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE PERMEACIÓN

A continuación se discutirán los resultados de los experimentos de permeación, se mostrarán las graficas de permeabilidad correspondientes a propileno, propano y dióxido de carbono a 298 K en una membrana de PVDF-HFP de 40 μm de espesor.

Las **Figuras 3.1, 3.2, y 3.3** presentan la forma típica de un experimento de permeación mediante time-lag para propileno, propano y dióxido de carbono respectivamente. En ellas se aprecia el escalón inicial característico correspondiente al time-lag y la expresión de la ecuación de la recta correspondiente a la etapa de permeación en estado cuasi-estacionario. También se puede observar la duración de los experimentos, que es bastante elevada comparada con otras técnicas de permeación y el pequeño aumento de presión que se produce, del orden de unos pocos milibares.

En todos los casos que aquí se describen la presión de alimentación es 3,5 bar y el volumen de la cámara de permeado 16,5 cm^3 .

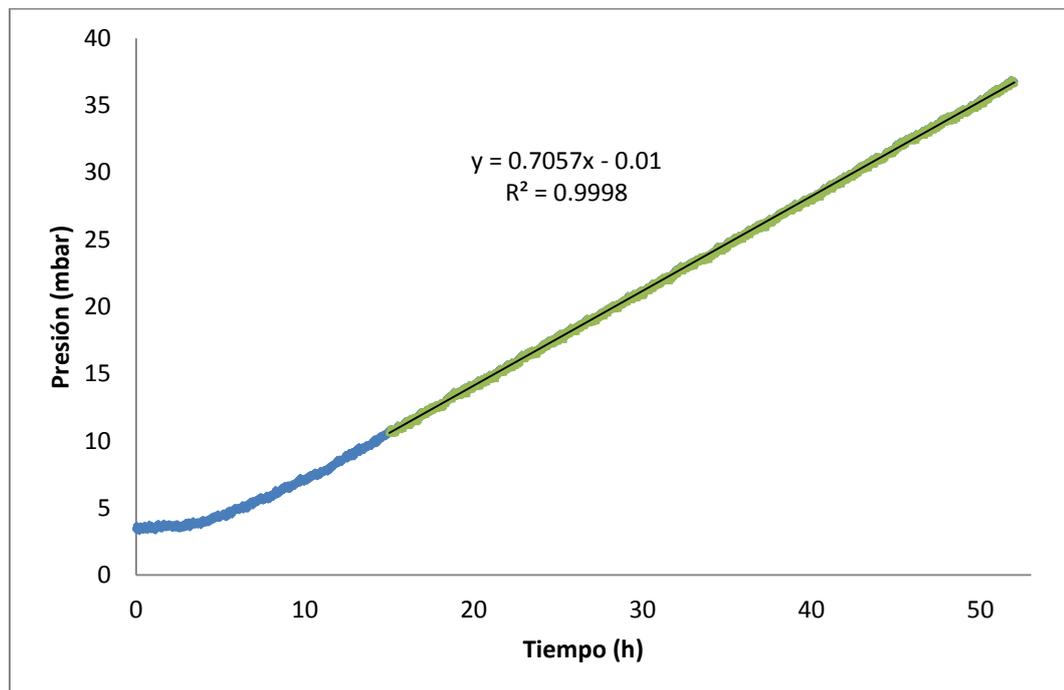


Figura 3.1. Curva de permeación de propileno en PVDF-HFP a 298 K.

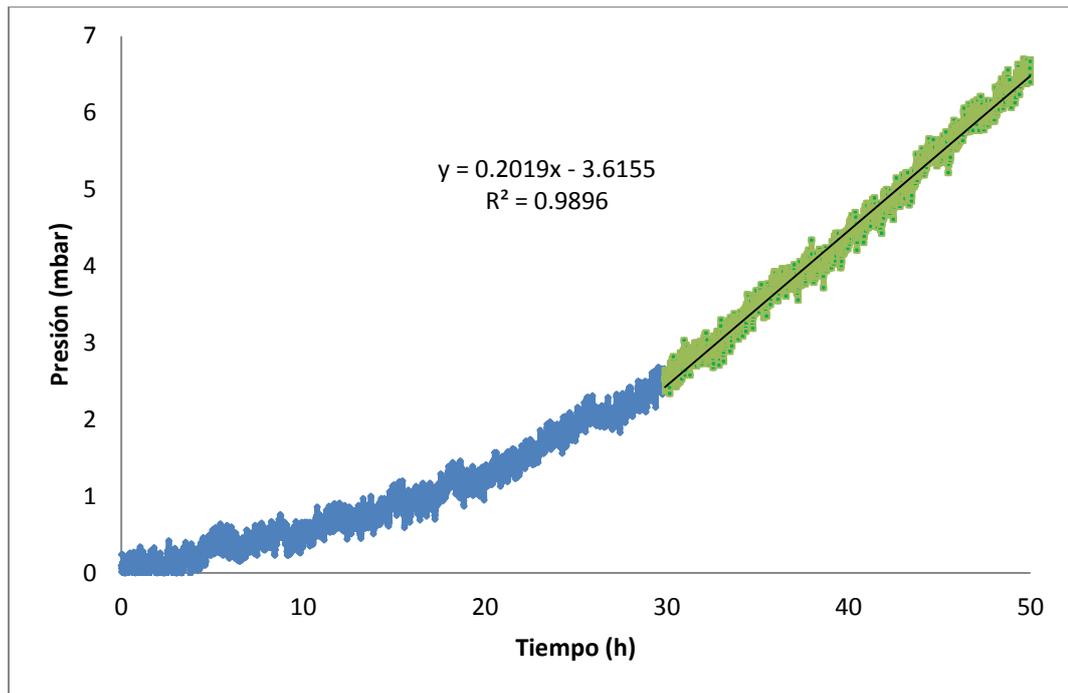


Figura 3.2. Curva de permeación de propano en PVDF-HFP a 298 K.

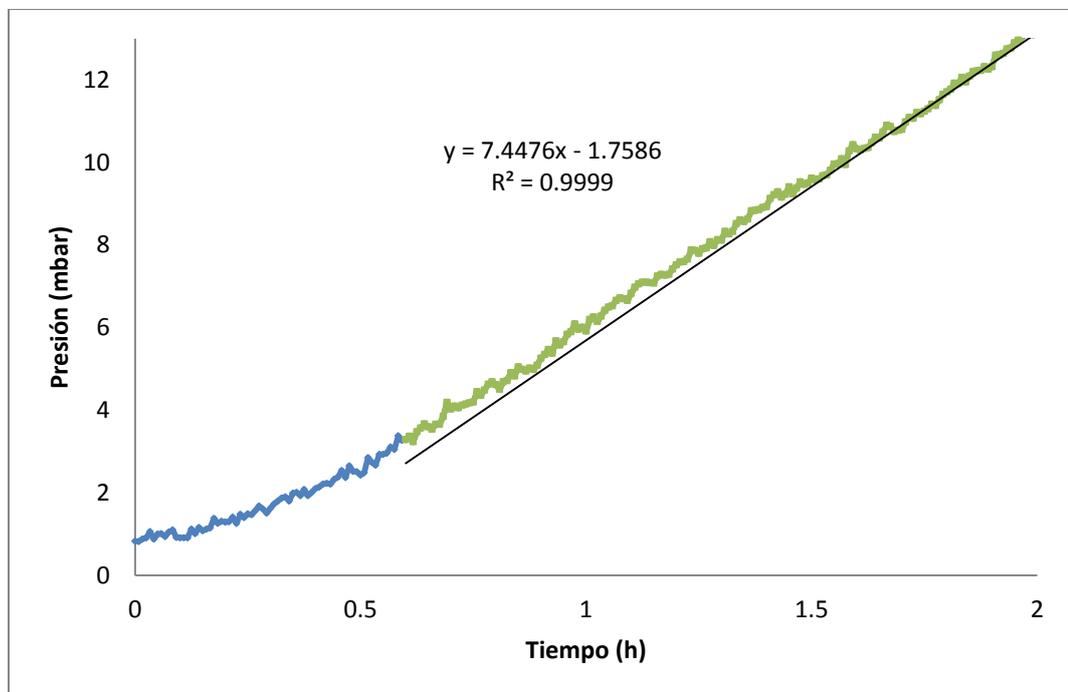


Figura 3.3. Curva de permeación de dióxido de carbono en PVDF-HFP a 298 K.

A partir de estas gráficas y empleando la *ecuaciones 6, 7 y 8* se obtienen los parámetros de difusividad, solubilidad y permeabilidad. En la **Tabla 3.1** se muestran estos resultados para los tres gases de interés.

Tabla 3.1. *Difusividad, solubilidad y permeabilidad de CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP a 298 K.*

	D(cm ² /s)	S (mol/bar/cm ³)	P (Barrer)
CO₂	4,44 x10 ⁻⁹	6,12 x10 ⁻⁵	0,811
Propileno	1,28 x10 ⁻¹⁰	9,24 x10 ⁻⁵	0,035
Propano	4,36 x10 ⁻¹¹	7,78 x10 ⁻⁵	0,010

Para una mejor interpretación de estos resultados se han construido gráficos de barras para P, D y S; ver **Figuras 3.4, 3.5 y 3.6**.

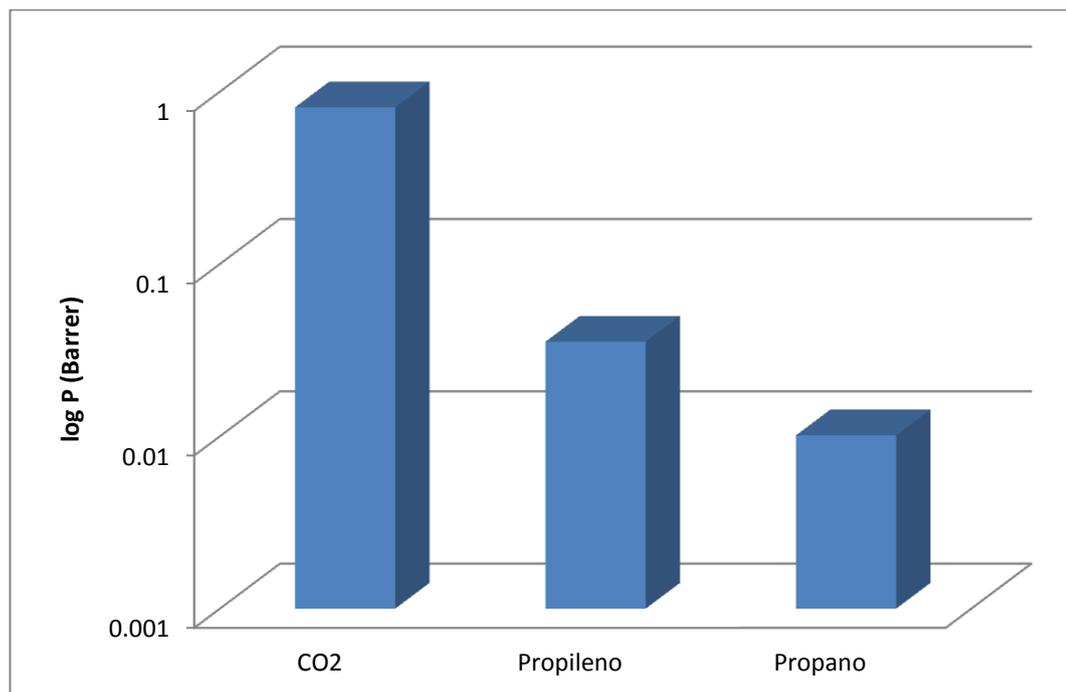


Figura 3.4. *Comparación de los valores de permeabilidad de dióxido de carbono, propileno y propano en PVDF-HFP a 298 K.*

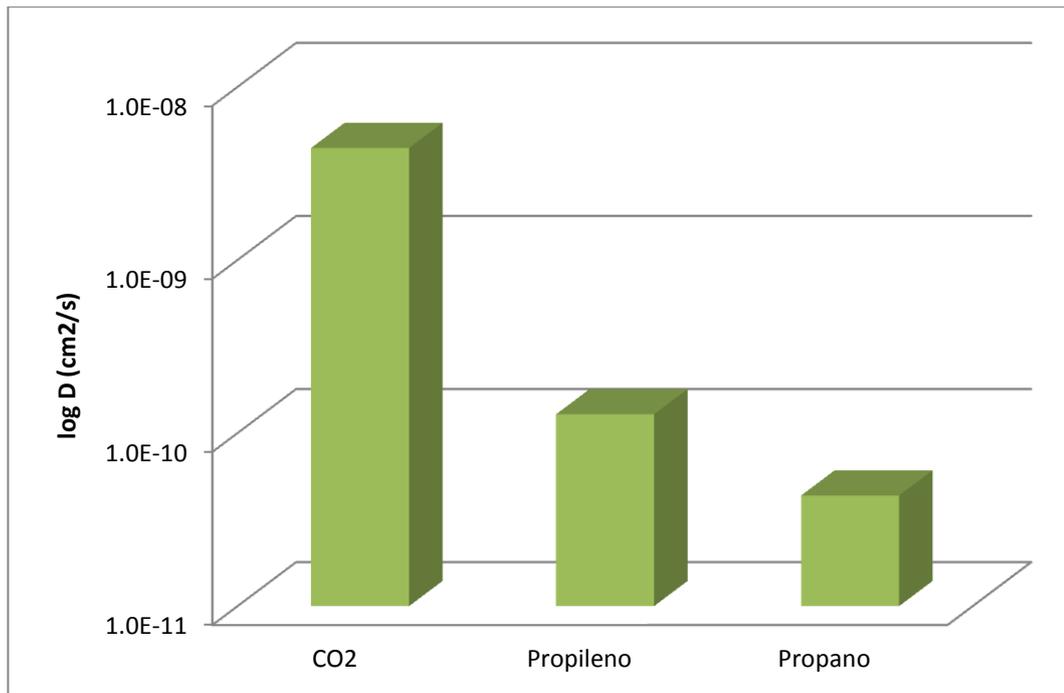


Figura 3.5. Comparación de los valores de difusividad de dióxido de carbono, propileno y propano en PVDF-HFP a 298 K.

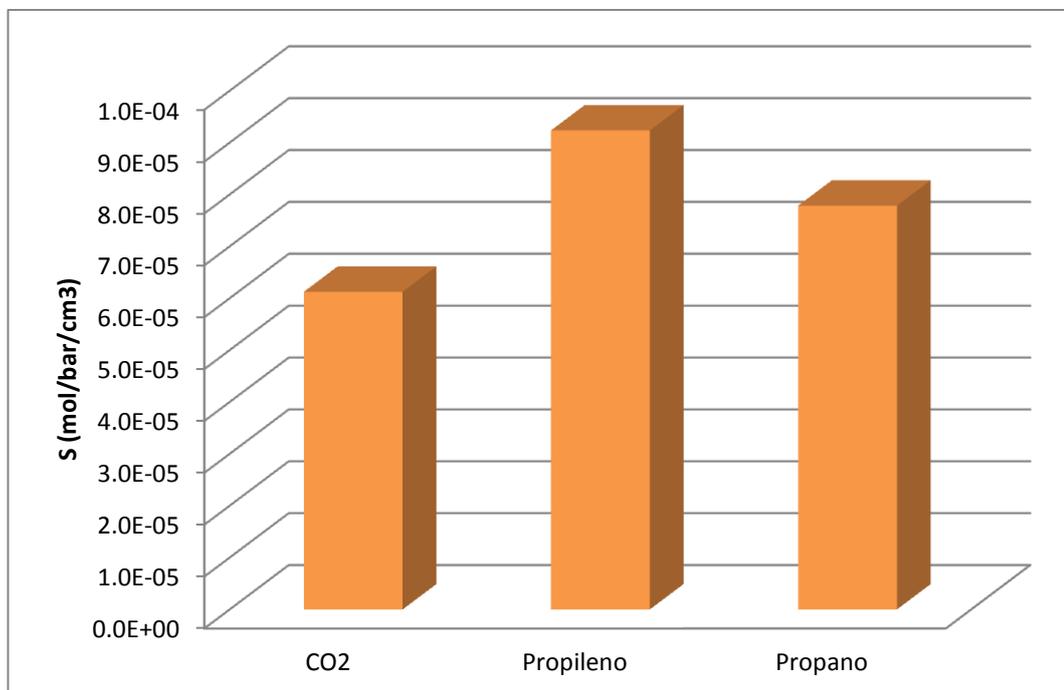


Figura 3.6. Comparación de los valores de solubilidad de dióxido de carbono, propileno y propano en PVDF-HFP a 298 K.

En las representaciones para P y D se ha empleado una escala logarítmica. La permeabilidad del CO₂ en la membrana polimérica densa es un orden de magnitud superior a la de propileno y propano. Sin embargo, esto no se debe a un aumento significativo de la solubilidad, sino a un aumento muy acentuado de la difusividad, como consecuencia del menor tamaño de la molécula de CO₂.

Por otro lado, los valores de permeabilidad para propileno y propano son muy parecidos, por lo que se confirma que no se pueden emplear membranas densas, en las que el transporte de materia tenga lugar únicamente por el mecanismo de disolución-difusión, para llevar a cabo la separación de mezclas propano/propileno.

Para los tres gases puros se observa que los coeficientes de difusión disminuyen en orden inverso a sus diámetros cinéticos, como se muestra en la **Tabla 3.2**, lo cual permite dar una interpretación cualitativa al comportamiento de la membrana.

Tabla 3.2. *Difusividad de CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP a 298 K y diámetro de Lennard-Jones de cada molécula [36].*

	D (cm ² /s)	Diámetro de Lennard-Jones (Å)
CO₂	4,4x10 ⁻⁹	3,94
Propileno	1,3x10 ⁻¹⁰	4,68
Propano	4,4x10 ⁻¹¹	5,12

3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de permeación, observando su efecto en la permeabilidad, la difusividad y la solubilidad. En la **Tabla 3.3** se recogen todos los resultados de los experimentos de permeación a tres temperaturas sobre una membrana de PVDF-HFP. La influencia de la temperatura en los valores de D, S y P se puede observar en las **Figuras 3.7, 3.8 y 3.9**.

Tabla 3.3. Difusividad, solubilidad y permeabilidad de CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP a 298, 308 y 318 K.

	Temperatura (K)	D (cm ² /s)	S (mol/bar/cm ³)	P (Barrer)
CO ₂	298	2,16x10 ⁻⁹	6,12 x10 ⁻⁵	0,373
	308	4,44 x10 ⁻⁹	5,79 x10 ⁻⁵	0,811
	318	1,16 x10 ⁻⁸	4,12 x10 ⁻⁵	1,430
Propileno	298	1,28 x10 ⁻¹⁰	9,24 x10 ⁻⁵	0,035
	308	4,00 x10 ⁻¹⁰	6,31 x10 ⁻⁵	0,075
	318	1,97 x10 ⁻⁹	2,84 x10 ⁻⁵	0,167
Propano	298	4,36 x10 ⁻¹¹	7,78 x10 ⁻⁵	0,010
	308	1,07 x10 ⁻¹⁰	1,12 x10 ⁻⁴	0,036
	318	1,64 x10 ⁻¹⁰	1,18 x10 ⁻⁵	0,058

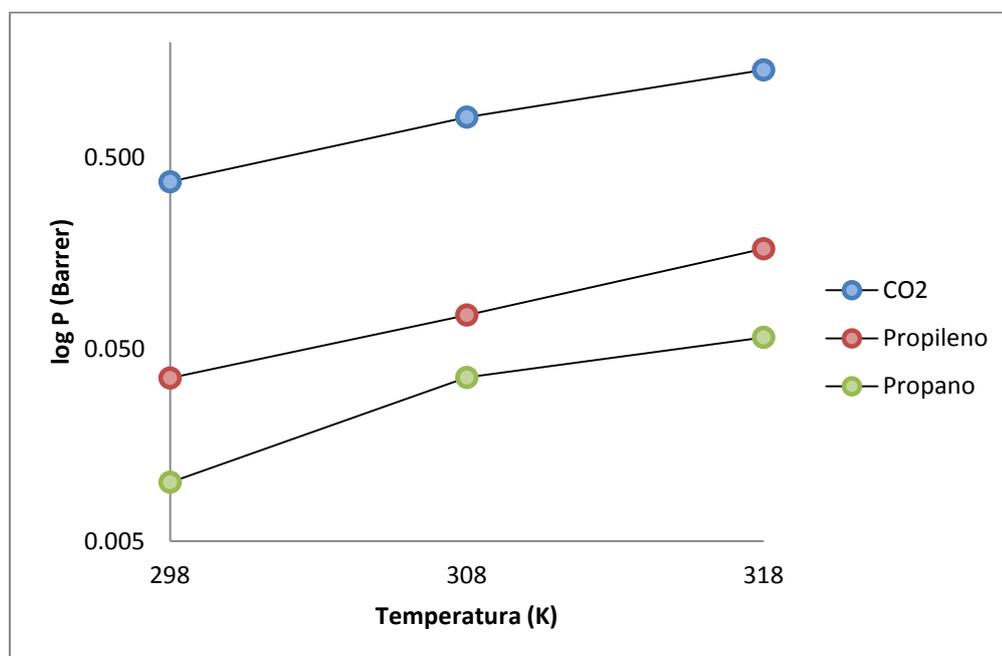


Figura 3.7. Influencia de la temperatura en los valores de permeabilidad para CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP.

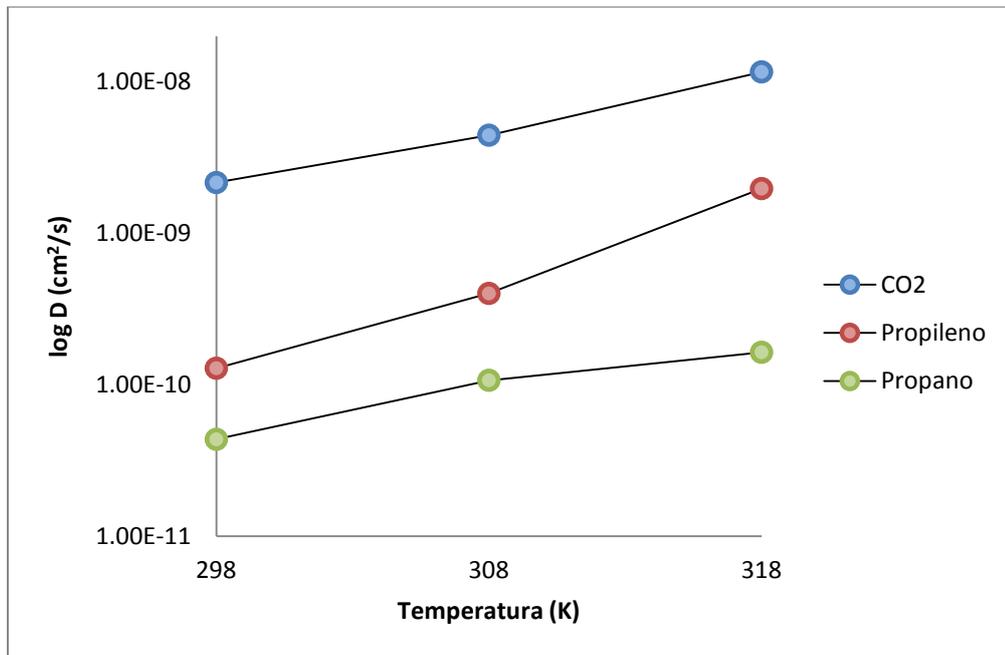


Figura 3.8. Influencia de la temperatura en los valores de difusividad para CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP.

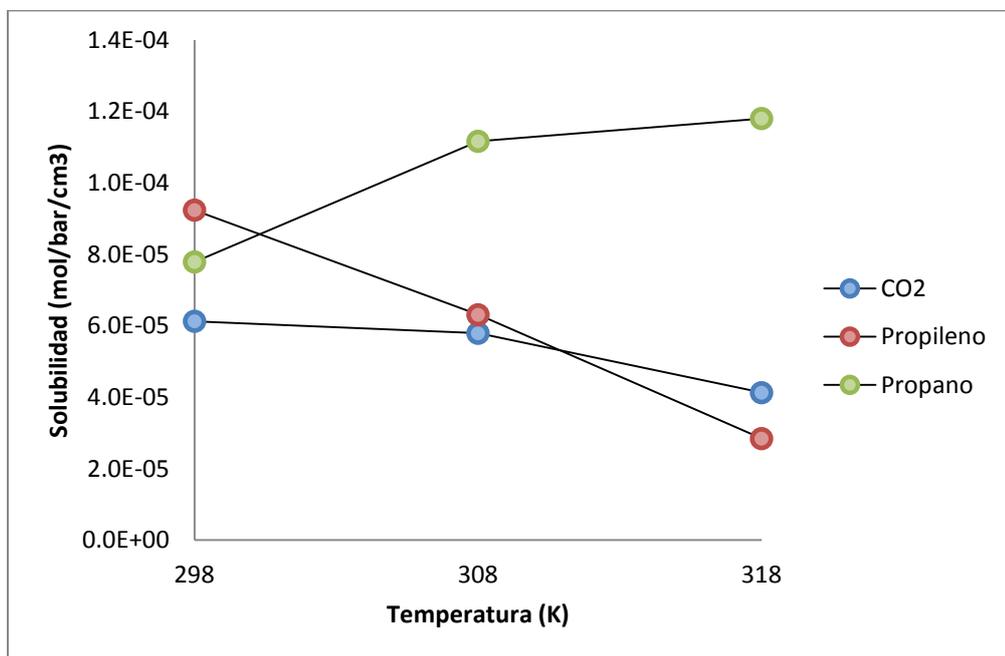


Figura 3.9. Influencia de la temperatura en los valores de solubilidad para CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP.

Nótese que las gráficas para P y D constan de una escala semilogarítmica. Los resultados muestran un importante aumento de la permeabilidad cuando se incrementa la temperatura. Dicho aumento de permeabilidad es el resultado del aumento de difusividad, que también es bastante acentuado, y no del aumento de solubilidad, ya que ésta disminuye muy ligeramente. La evolución de los tres parámetros se corresponde con los principios que rigen los procesos de difusión y disolución de gases en sólidos.

Se han calculado las energías de activación para los tres gases utilizando una ecuación de tipo Arrhenius (*ecuación 9*) para conocer la influencia de la temperatura en el proceso de permeación. Las **Figuras 3.10, 3.11 y 3.12** muestran dichos ajustes para CO₂, propileno y propano.

$$P(T) = P_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{ec. 9})$$

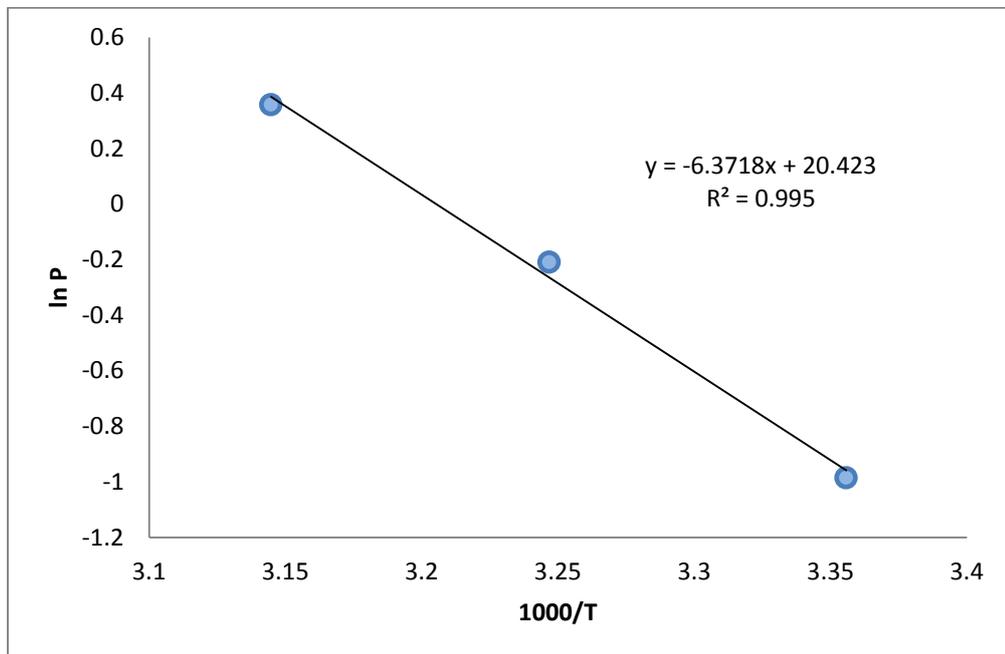


Figura 3.10. Ajuste de Arrhenius de la permeabilidad del CO₂ en PVDF-HFP.

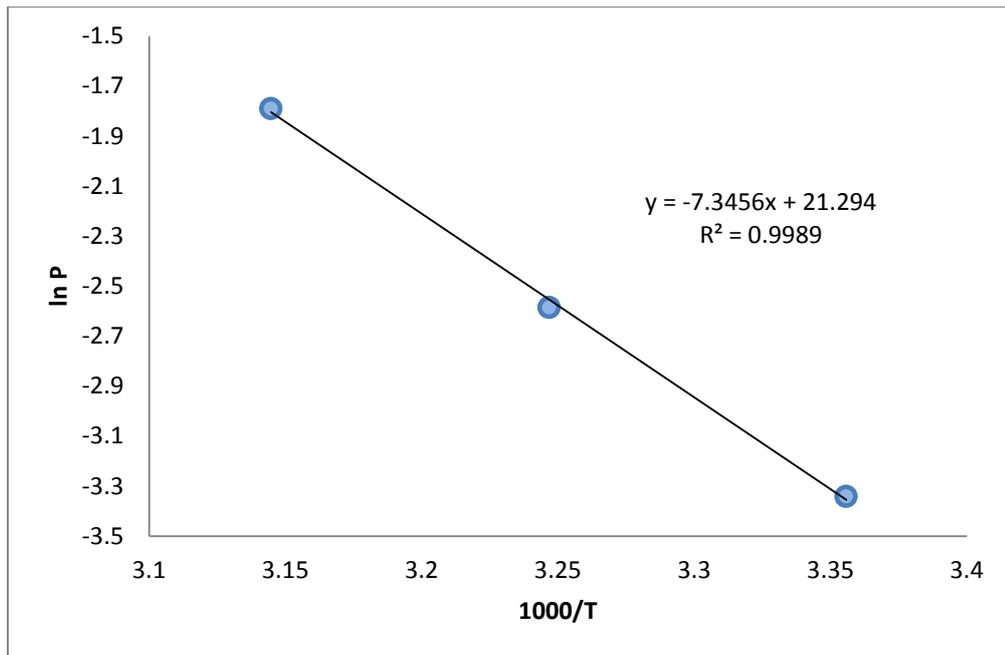


Figura 3.11. Ajuste de Arrhenius de la permeabilidad del propileno en PVDF-HFP.

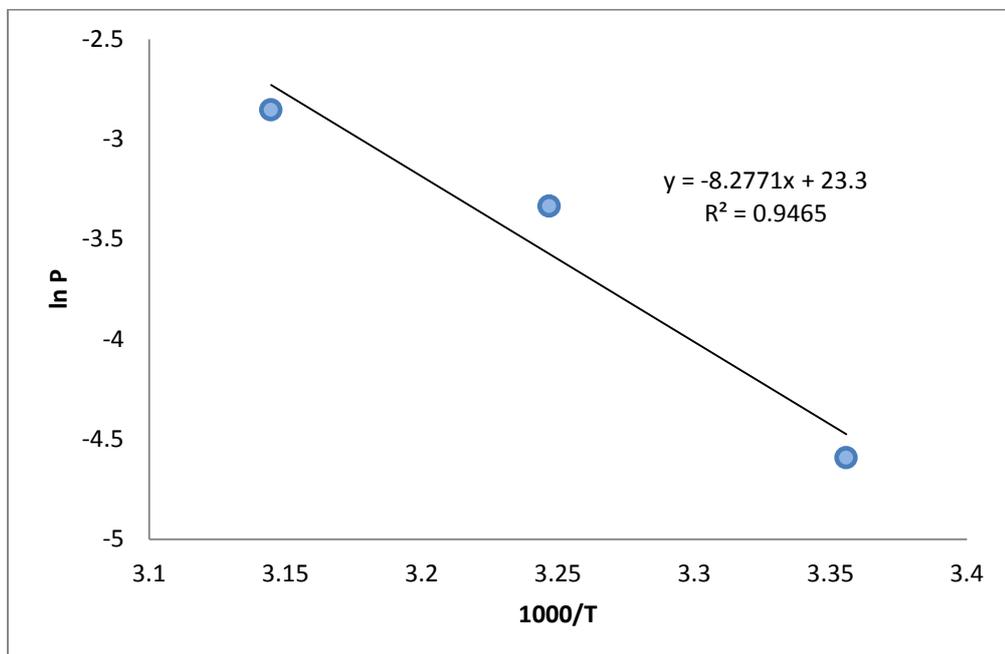


Figura 3.12. Ajuste de Arrhenius de la permeabilidad del propano en PVDF-HFP.

Las energías de activación se recogen en la **Tabla 3.4**, de donde se desprende que la permeación de propano es más sensible a la temperatura que la de propileno y ésta a su vez que la de CO₂.

Tabla 3.4. *Energías de activación del proceso de permeación de CO₂, propileno y propano en PVDF-HFP.*

Gas	E _a (kJ/mol)
CO ₂	53
Propileno	61
Propano	69

Estos valores de la energía de activación son muy parecidos a los obtenidos en trabajos previos para éste tipo de membranas [22], pero utilizando una técnica de permeación estacionaria a presión constante. Además, se puede apreciar una tendencia de la energía de activación a aumentar cuando se incrementa el diámetro cinético de la molécula permeante, lo cual está en consonancia con la tendencia descrita por Y. Yampolskii *et al.* [36]

3.1. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Para estudiar la influencia de la adición de un líquido iónico se han realizado experimentos de permeación sobre una membrana con una composición del 80% de PVDF-HFP y 20% del líquido iónico BMImBF₄. La membrana tiene un espesor de 90 μm. Los experimentos se han llevado a cabo con una presión en la cámara de alimentación de 3,5 bar, un volumen de la cámara de permeado de 16,5 cm³, y 298 K. La **Tabla 3.5** recoge los resultados obtenidos para la membrana compuesta y para la membrana sin líquido iónico.

Tabla 3.5. *Difusividad, solubilidad y permeabilidad de propileno y propano en PVDF-HFP y PVDF-HFP/BMImBF₄ a 298 K.*

	Gas	D (cm ² /s)	S (mol/bar/cm ³)	P (Barrer)
PVDF-HFP	Propileno	1,28x10 ⁻¹⁰	9,24 x10 ⁻⁵	0,035
	Propano	4,35 x10 ⁻¹¹	7,78 x10 ⁻⁵	0,010
PVDF-HFP/ BMImBF ₄ (80/20)	Propileno	3,75 x10 ⁻⁸	1,63 x10 ⁻⁵	1,821
	Propano	2,03 x10 ⁻⁸	1,25 x10 ⁻⁵	0,759

En las **Figuras 3.13** y **3.14** se ha llevado a cabo una comparación de los valores de difusividad y permeabilidad para los dos sistemas.

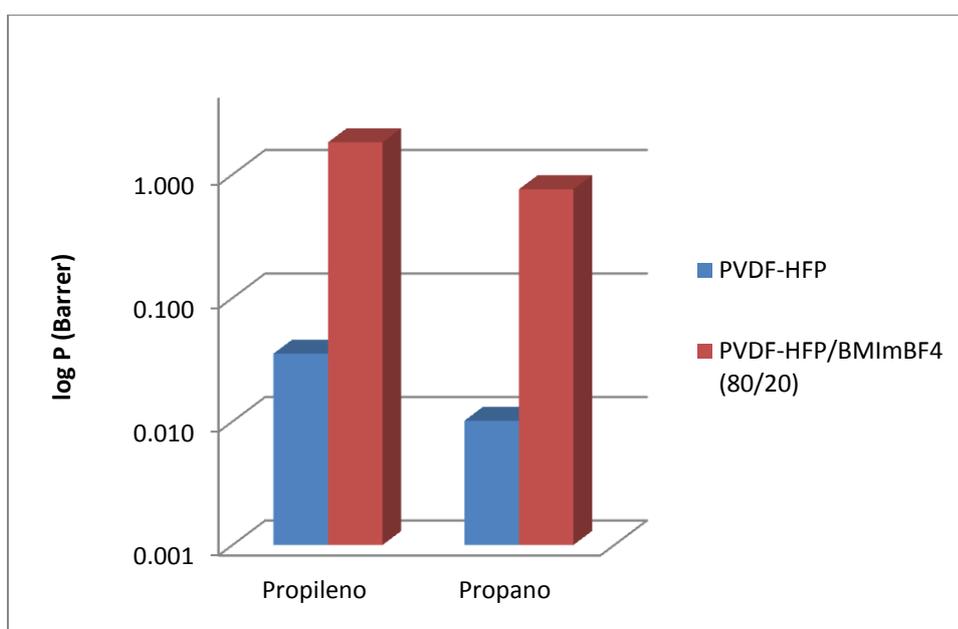


Figura 3.13. *Aumento de la permeabilidad de propileno y propano como consecuencia de la adición de BMImBF₄.*

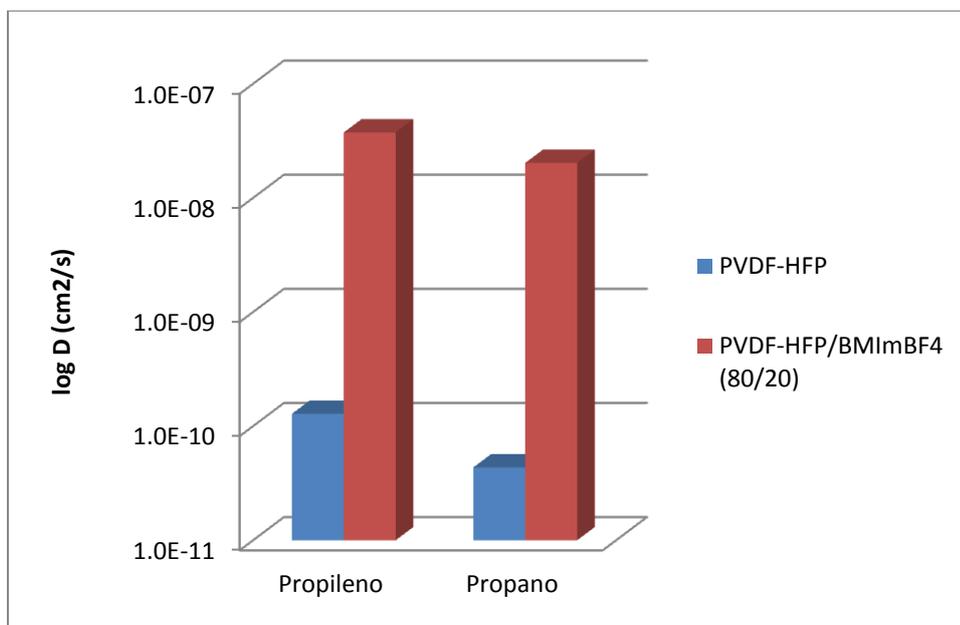


Figura 3.14. *Aumento de la difusividad de propileno y propano como consecuencia de la adición de BMImBF₄.*

Adviértase en ambas representaciones la escala logarítmica que se ha aplicado. La adición del líquido iónico BMImBF₄ ha significado un aumento de la difusividad de entre dos y tres órdenes de magnitud y, por consiguiente, un aumento de la permeabilidad de entre uno y dos órdenes, ya que la solubilidad disminuye ligeramente.

Este aumento de la difusividad se produce como consecuencia de la presencia del líquido iónico que se encuentra atrapado en la matriz polimérica, disminuyendo la rigidez de las cadenas poliméricas y permitiendo aumentar el volumen libre, lo cual facilita la difusión de las especies permeantes.

4. CONCLUSIONES

4.1. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen de la realización del presente Trabajo Fin de Carrera son las siguientes:

1. Se ha construido y puesto a punto satisfactoriamente un aparato experimental para la realización de experimentos de permeación mediante la técnica de "time-lag".
2. El sistema experimental permite la determinación simultánea de la difusividad y la solubilidad, pudiéndose calcular la permeabilidad como el producto de ambos.
3. Se han obtenido experimentalmente con éxito los parámetros de difusividad, solubilidad y permeabilidad de dióxido de carbono, propano y propileno en la matriz polimérica de PVDF-HFP; lo que supone un primer paso en la construcción futura de un modelo matemático.
4. Un aumento de la temperatura en el proceso de permeación conlleva un acentuado aumento de la difusividad y una ligera disminución de la solubilidad, lo que resulta en importante incremento del producto de ambos, la permeabilidad.
5. La adición de un líquido iónico a la composición de la membrana hace aumentar la difusividad de los gases debido a que éste se encuentra atrapado en la matriz polimérica, disminuyendo la rigidez de las cadenas poliméricas y permitiendo aumentar el volumen libre, lo cual facilita la difusión de las especies permeantes. Esta mejora justifica su empleo como aditivo en las membranas.
6. Los resultados obtenidos en el presente Proyecto, aún teniendo un carácter preliminar, han sido presentados en cuatro congresos internacionales por su importancia en la caracterización de membranas poliméricas de transporte facilitado.

Difusión de los resultados en congresos internacionales:

- **Título:** Permeability of propane and propylene in highly selective ionic liquid/polymer composite membranes
Autores: R. Zarca, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz
Tipo de Participación: Póster
Congreso: IX Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology (CITEM 2014).
Lugar de Celebración: Santander
Fecha: 25-28 Mayo, 2014

- **Título:** Highly selective ionic liquid/polymer composite membranes for propylene/propane separation
Autores: A. Ortiz, R. Zarca, D. Gorri, I. Ortiz
Tipo de Participación: Oral
Congreso: 2nd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology (ILSEPT)
Lugar de Celebración: Toronto, Canadá
Fecha: Junio 29 – Julio 2, 2014

- **Título:** Testing the permeability of highly selective ionic liquid/polymer composite membranes for light hydrocarbons
Autores: R. Zarca, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz
Tipo de Participación: Póster
Congreso: II International Congress of Chemical Engineering of ANQUE (ICCE)
Lugar de Celebración: Madrid
Fecha: 1-4 Julio, 2014

- **Título:** Polymer/ionic liquid composite membranes for olefin selective separation

Autores: D. Gorri, R. Zarca, A. Ortiz, I. Ortiz

Tipo de Participación: Oral

Congreso: 20th International Solvent Extraction Conference 2014 – ISEC

Publicación:

Lugar de Celebración: Würzburg, Germany

Fecha: 7-11 Septiembre, 2014

4.2. TRABAJO FUTURO

El presente trabajo constituye un primer escalón en la creación de un modelo matemático que describa el proceso de permeación en membranas compuestas poliméricas de transporte facilitado. Para poder plantear un modelo matemático es necesario conocer la contribución de cada mecanismo de transporte al proceso global de transporte facilitado, y para ello hacen falta, no sólo los datos obtenidos en este trabajo para la matriz polimérica y el sistema polímero/líquido iónico, sino también para el sistema compuesto por el polímero, el líquido iónico y la sal de plata. Además, se ha propuesto el empleo de líquidos iónicos con un grupo alquilo más corto, como es el etilo del EMImBF₄, cuya menor viscosidad puede conllevar aún mayores difusividades. Por tanto, el trabajo futuro pasa por seguir realizando experimentos de permeación a estos sistemas y posteriormente emplear los resultados para desarrollar el modelo matemático.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos. 2014. Petroquímica: Transformación de Productos Derivados [en línea]. <http://elpetroleo.aop.es/> [Consulta: 6 de mayo de 2014].
- [2] M.T Devanney. Propylene. CEH-SRI-vol. 10, 2007, <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/436.0000>. [Consulta: 5 de mayo de 2014].
- [3] Evolving Propylene Sources. Solution to Supply Shortages. *Chemsystems Prospectus*. January 2012.
- [4] Product Safety Assessment: Propylene. DOW Chemical Company. 2009.
- [5] On-Purpose Propylene via Propane Dehydrogenation. *RBN Energy LLC*. July 2013.
- [6] Olefins Production. Olefins by Steam Cracking. *Olefinek Eloallitasa*. September 2010.
- [7] Calamur, N.; Carrera, M. 2005. Propylene. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [8] Zimmermann, H. 2013. Propene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [9] M.Houdek, "On-purpose" propylene-technology developments, *UOP LLC*, presented at the *ARTC 8th Annual Meeting*, Kuala Lumpur, November 2005.
- [10] Zimmermann, H.; Walzl, R. 2009. Ethylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [11] Alfke, G.; Irion, W.W.; Neuwirth, O.S. 2007. Oil Refining. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [12] Zangeneh, F. T., Taeb, A., Gholivand, K., & Sahebdehfar, S. (2013). Kinetic study of propane dehydrogenation and catalyst deactivation over pt-Sn/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, 22(5), 726-732.
- [13] Delaude, L.; Noels, A.F. 2005. Metathesis. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.

- [14] Eldridge, R. B. (1993). Olefin/paraffin separation technology: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(10), 2208-2212.
- [15] Doherty, M.F.; Knapp, J.P. 2004. Distillation, Azeotropic, and Extractive. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [16] Faiz, R., & Li, K. (2012). Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques. *Chemical Engineering Science*, 73, 261-284.
- [17] Safarik, D. J., & Eldridge, R. B. (1998). Olefin/paraffin separations by reactive absorption: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(7), 2571-2581.
- [18] Strathmann, H. 2011. Membrane Separation Processes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [19] Stark, A.; Seddon, K.R. 2007. Ionic Liquids. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [20] Meindersma, G.W.; Maase, M.; Haan, A.B. 2007. Ionic Liquids. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [21] Baker, R.W. 2005. Membrane Technology. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [22] Fallanza, M., Ortiz, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2013). Polymer-ionic liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport. *Journal of Membrane Science*, 444, 164-172.
- [23] Ortiz, A., Ruiz, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2008). Room temperature ionic liquid with silver salt as efficient reaction media for propylene/propane separation: Absorption equilibrium. *Separation and Purification Technology*, 63(2), 311-318.
- [24] Ortiz, A., Galán Sanchez, L. M., Gorri, D., De Haan, A. B., & Ortiz, I. (2010). Reactive ionic liquid media for the separation of propylene/propane gaseous mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(16), 7227-7233.

- [25] Ortiz, A., Galán, L. M., Gorri, D., De Haan, A. B., & Ortiz, I. (2010). Kinetics of reactive absorption of propylene in RTIL-ag+ media. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 106-113.
- [26] Ortiz, A., Gorri, D., Irabien, T., & Ortiz, I. (2010). Separation of propylene/propane mixtures using ag+-RTIL solutions. evaluation and comparison of the performance of gas-liquid contactors. *Journal of Membrane Science*, 360(1-2), 130-141.
- [27] Fallanza, M. 2013. *Progress in the recovery of gaseous olefins. The combined role of membranes, facilitated transport and ionic liquids*. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria.
- [28] Noble, R. D. (1990). Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 50(2), 207-214.
- [29] Noble, R. D. (1991). Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 60(2-3), 297-306.
- [30] Noble, R. D. (1992). Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 75(1-2), 121-129.
- [31] Merkel, T. C.; Blanc, R.; Ciobanu, I.; Firat, B.; Suwarlim, A.; & Zeid, J. (2013). Silver salt facilitated transport membranes for olefin/paraffin separations: Carrier instability and a novel regeneration method. *Journal of Membrane Science*, 447, 177-189.
- [32] Das, M., & Koros, W. J. (2010). Performance of 6FDA-6FpDA polyimide for propylene/propane separations. *Journal of Membrane Science*, 365(1-2), 399-408.
- [33] Baker, R. W. (2010). Research needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 134-136.
- [34] Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications.

[35] Dufaud, O., Favre, E., & Vincent, L. M. (2000). Laboratory for gaseous diffusion through permeable solids: The time lag. *Chemical Engineering Education*, 34(2), 172-177.

[36] Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B. 2006. *Material Science of Membranes for gas and vapor separation*. John Wiley. ISBN: 9780470853450