



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“Recuperación de Etano del Gas Natural
Mediante Membranas Elastoméricas
a Base de Cloropreno”**

Tesis que presenta

ALVARO HERNÁN ARNEZ PRADO

En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMERICOS

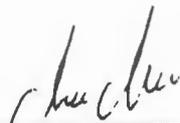
**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO
MARZO DE 2007**

EL PRESENTE TRABAJO DE TESIS FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. BAJO LA ASESORÍA DEL DR. MANUEL DE JESUS AGUILAR VEGA.

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida Yucatán a 16 de Marzo de 2007



Ing. Alvaro Hernán Arnez Prado

AGRADECIMIENTOS

A Dios,

Por que con una calida palmada en la espalda me alienta a alcanzar mis sueños con perseverancia y entereza.

A mi mentor,

Dr. Manuel Aguilar Vega por la guía y el apoyo prestado al proyecto aunado a sus consejos paternales en pro de mi superación académica.

A mi honorable comité revisor,

Mascha A. Smit (C.I.C.Y.) y Dr. Rodolfo Flores Flores (PEMEX PETROQUIMICA) por las valiosas aportaciones y observaciones realizadas al proyecto.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. (C.I.C.Y.),

Por ser el hogar en el que el conocimiento encuentra como fieles cómplices a los investigadores y estudiantes.

A la Organización de Estados Americanos (O.E.A.),

Por darme la oportunidad de ampliar mi cosmovisión y colmar mis aspiraciones académicas.

*Al Servicio Nacional de Administración de Personal (SNAP),
por promover el desarrollo del recurso mas importante que
posee un país, el recurso humano.*

*Un agradecimiento muy especial a mis cariñosos padres
Hernán Arnez y Carmen Prado y a mis queridas hermanas
Tamara y Gimena,*

*Por que lo único que me han demostrado a lo largo de mi
vida es un amor incondicional e invencible.*

*A mi asesora Grisel Caicedo (LASPAU-Harvard),
Por su apoyo expedito y la calida bienvenida en Boston
(USA).*

*Al Dr. Rolando Ríos Soberanis, por el calor de familia que
me brindó.*

*A los técnicos Miguel Rivero, María Isabel Loría, Wilberth
Herrera y Rossana Vargas.*

Al Dr. Felipe Barahona por su cooperación al proyecto.

A Silvia Pasos,

Por toda la ayuda para mis trámites administrativos.

A mis compañeros estudiantes o la autodenominada "Banda",

Por ser cómplices de todas mis travesuras durante mi estadía en México y por la amistad que me brindaron.

A mi país "BOLIVIA",

Por darme la bendición de nacer en su seno y por la que busco ser un mejor hombre cada día.

ÍNDICE

Índice	i
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	vii
Resumen	viii
Abstract	x
Introducción	1
Hipótesis	7
Objetivos	8
Objetivo General.....	8
Objetivos Específicos.....	8
Capítulo I. Fundamento Teórico	9
1.1 Separación de Gases Mediante Membranas Poliméricas.....	9
1.2 Definición de Membrana.....	9
1.2.1 Membranas Porosas.....	10
1.2.2 Membranas Densas ó No-Porosas.....	11
1.2.3 Membranas de Transporte Ayudado.....	12

1.3 Mecanismos de Transporte de Gases en Membranas.....	14
1.3.1 Difusión de Knudsen.	14
1.3.2 Tamizado Molecular	14
1.3.3 Separación de Gases por Solución-Difusión.	15
1.4 Estados Estructurales de las Membranas Densas que Afectan el Transporte de Gases en Polímeros.....	19
1.4.1 Membranas Vítreas.	20
1.4.2 Membranas Elastoméricas.	21
1.5 Separación de Gases Mediante el Módulo en Espiral.....	23
Capítulo II. Materiales y Métodos.....	26
2.1 Policloropreno (Neopreno).....	26
2.2 Policloropreno Comercial 671A y 842A.....	28
2.3 Obtención de las Membranas.....	29
2.4 Caracterización Fisicoquímica y Térmica de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A.....	30
2.4.1 Análisis Mecánico Dinámico de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A.....	30
2.4.2 Análisis Termogravimétrico de las Membranas de Policloropreno 671 A y 842 A.....	32
2.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A.....	33
2.4.4 Determinación de la Densidad del Policloropreno 671A y 842A Mediante la Balanza Hidrostática.....	33
2.5 Determinación de las Propiedades de Transporte y Separación de Etano y Metano de las Membranas de Policloropreno.	35
2.5.1 Cálculo del Coeficiente de Solubilidad..	35
2.5.2 Coeficientes de Permeabilidad de los Gases a Volumen Constante...38	
2.5.3 Coeficientes de Difusión.....	40
2.5.4 Coeficiente de Selectividad Ideal (α_{AB}).....	41

2.6 Diseño del Módulo en Espiral.....	41
2.7 Determinación de la Eficiencia de Separación Binaria Etano/Metano.....	44
2.8 Cromatografía de Gases.....	46
Capítulo III. Resultados y Discusión.....	48
3.1 Análisis Mecánico Dinámico de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A.....	48
3.2 Análisis Termogravimétrico de las Membranas de Policloropreno 671 A y 842A.....	52
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A.....	55
3.4 Determinación de la Densidad del Policloropreno 671A y 842A Mediante la Balanza Hidrostática.....	59
3.5 Cálculo del Coeficiente de Solubilidad del Etano y Metano.....	59
3.6 Efecto de la Presión Sobre el Coeficiente de Permeabilidad.....	62
3.7 Coeficiente de Difusión Efectivo ($D_{ef.}$).....	64
3.8 Determinación de la Eficiencia de Separación Binaria Etano/Metano Mediante Cromatografía de Gases.....	65
Capítulo IV. Conclusiones.....	67
Capítulo V. Recomendaciones y Visión del Proyecto.....	70
Bibliografía.....	72
Apéndice A.....	75
A.1 Especificaciones técnicas de los gases usados para determinar los coeficientes de solubilidad y permeabilidad en membranas de policloropreno.....	75

Apéndice B	77
B.1 Tabla de coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A a diferentes presiones y a 35°C.....	77
B.2 Tabla de coeficientes de difusividad y selectividad debida a la difusividad para el policloropreno 671A y 842A a diferentes presiones y a 35°C.....	78
Apéndice C	79
C.1 Especificaciones técnicas del espaciador y el tejido Tricot utilizados en el montaje del módulo en espiral.....	79
Apéndice D	80
D.1 Especificaciones técnicas de la columna cromatográfica S&W Scientific GS-Q.....	80
Apéndice E	81
E.1 Curvas de calibración de la concentración de Metano y Etano obtenidas en la prueba de cromatografía de gases.....	81
Apéndice F	83
F.1 Plano del módulo en espiral.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura I Tratamiento del gas natural3

Figura 1.1 Membrana porosa.....10

Figura 1.2 Membrana no-porosa.....11

Figura 1.3 Membrana de transporte ayudado.....12

Figura 1.4 Mecanismos generales de transporte para la separación de gases utilizando membranas..14

Figura 1.5 Perfil de concentración de un gas a través de una membrana.....16

Figura 1.6 Modulo en espiral.....25

Figura 2.1. Isomerismo del monómero del policloropreno.26

Figura 2.2 Membrana elaborada a partir de dispersión líquida de policloropreno.....30

Figura 2.3 Relación entre el esfuerzo (σ) y la deformación (ϵ) durante la prueba mecánico dinámico31

Figura 2.4 Medición de la densidad de una muestra mediante el principio de arquímedes.....34

Figura 2.5 Peso de la muestra en el aire y sumergida en agua34

Figura 2.6 Esquemas posibles para el método de absorción por decaimiento de la presión.35

Figura 2.7 Equipo de absorción de gases por decaimiento de presión.....37

Figura 2.8 Celda de permeación de gases a volumen constante.38

Figura 2.9 Comportamiento del flujo expresado a través de la presión en la prueba de permeación..40

Figura 2.10 Diseño del módulo en espiral.....42

Figura 2.11 Sección transversal del ensamble de la membrana.....43

Figura 2.12 Carcasa del módulo en espiral.....44

Figura 2.13 Sistema de separación de la mezcla binaria etano/metano.....45

Figura 2.14 Cromatógrafo de gases.....	47
Figura 3.1 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ del policloropreno 671A en función a la temperatura.....	48
Figura 3.2 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ del policloropreno 842A en función a la temperatura.....	50
Figura 3.3 Módulos de almacenamiento del policloropreno 671A y 842A en función a una temperatura entre 0 y 40°C.....	51
Figura 3.4 Termograma mostrando la descomposición de la membrana N671A.....	52
Figura 3.5 Termograma mostrando la descomposición de la membrana N842A.....	53
Figura 3.6 Imagen superficial de la membrana N671A.	55
Figura 3.7 Imagen de la sección transversal de la membrana N671A.....	56
Figura 3.8 Imagen superficial de la membrana N842A.	57
Figura 3.9 Imagen de la sección transversal de la membrana N842A.....	58
Figura 3.10 Isotermas de absorción del metano y etano en policloropreno 671A y 842A a 35°C.....	60
Figura 3.11 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad del policloropreno 671A y 842A para metano y etano.....	62
Figura 3.12 Cromatograma de la mezcla de metano 90% (CH ₄) y etano 10 % (C ₂ H ₆).....	66
Figura C-1 Espaciador DNB22.....	79
Figura C-2 Tejido Tricot NB63.	79
Figura D-1 Plano del módulo en espiral.....	83

LISTA DE TABLAS

Tabla I Composición típica del gas natural.	3
Tabla II Temperaturas características del etano y metano.	5
Tabla III Diámetro cinético del metano y etano.	6
Tabla IV Compatibilidad de hules con el metano y etano	7
Tabla 1.1 Aplicaciones de las membranas poliméricas	13
Tabla 2.1 Propiedades típicas del neopreno 671A y 842A.....	28
Tabla 3.1 Temperaturas de descomposición y estabilidad térmica del policloropreno 671A y 842A.....	54
Tabla 3.2 Densidad del policloropreno 671A y del 842A.....	59
Tabla 3.3 Coeficiente de solubilidad y selectividad debida a la solubilidad para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A a 35°C.....	61
Tabla 3.4 Coeficiente de permeabilidad y selectividad ideal a para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A 35°C y 10 atmósferas.....	63
Tabla 3.5 Coeficiente de difusión y selectividad debida a la difusividad para el policloropreno 671A y 842A a 35°C y 10 atmósferas.....	64
Tabla A-1 Especificaciones de los gases usados para determinar coeficientes de solubilidad y permeabilidad en membranas de policloropreno	75
Tabla B-1 Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A a diferentes pres. y a 35°C	77
Tabla B-2 Coeficientes de difusividad y selectividad debida a la difusividad para el policloropreno 671A y 842A a diferentes pres. y a 35°C.....	78
Tabla D-1 Datos técnicos de la columna cromatográfica J&W scientific GS-Q....	80

RESUMEN

La separación de los componentes del gas natural es un área de investigación activa y preponderante debido a su importancia comercial y económica.

En el presente proyecto, dos tipos de membranas de policloropreno (neopreno 671A y 842A) fueron obtenidas mediante la coalescencia de la suspensión para estudiar sus propiedades de transporte con los gases puros metano y etano (CH_4 y C_2H_6), así como también una mezcla binaria de estos gases.

Las membranas obtenidas a partir de los policloroprenos N671 y N842 fueron caracterizadas por análisis mecánico dinámico (AMD) y análisis termogravimétrico (ATG) para estudiar su comportamiento mecánico y térmico respectivamente. De acuerdo con el análisis termogravimétrico ambas membranas son estables hasta 345°C . El análisis mecánico dinámico mostró a través de la transición principal que las membranas N671 y N842 presentan una estructura isomérica tipo "trans". La microscopía electrónica de barrido (MEB) fue realizada para investigar la continuidad y la morfología de las membranas densas de policloropreno. Se utilizó la técnica de cromatografía de gases (CG) para determinar la concentración de los gases después de la separación en el módulo en espiral.

El estudio de las propiedades de transporte con los gases puros reveló que la membrana preparada a partir del policloropreno N671A presenta una permeabilidad mayor (125 Barrer) que la membrana N842 (24.5 Barrer) al etano bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. Se observó que al aumentar la presión del metano y el etano las variaciones en la permeabilidad son más altas en el caso de la membrana N671A. La selectividad ideal al etano respecto del metano ($\alpha_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4}$) calculada a partir de los coeficientes de permeabilidad a los gases puros de las membranas de policloropreno se encontraron en el intervalo de 3 a 4,5. Para el estudio de las propiedades de transporte de la mezcla binaria, la membrana N671A fue montada en un módulo en espiral.

A pesar de la desventaja en la separación de etano y metano debido a que presentan un diámetro cinético parecido, las membranas de policloropreno 671A y 842A presentan una selectividad atractiva para la aplicación industrial.

ABSTRACT

The separation of the components from raw natural gas is an active research area due to its commercial and economical significance.

In the present work, two different polychloroprene membranes (Neoprene 671A and 842A) were cast by coalescing from a suspension and tested to study the transport properties of pure gases (Methane and Ethane) as well as a 10% ethane binary mixture.

The N671 and N842 polychloroprene membranes were characterized by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Thermogravimetric Analysis (TGA) to understand their mechanical and thermal behavior. According to the Thermogravimetric Analysis, both membranes were stable up to 345°C. The DMA measurements showed that N671 and N842 have a "trans" isomeric structure based on their principal transition. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to investigate the continuity and morphology of dense polychloroprene membranes. Gas Chromatography (GC) was used to determine the concentration of gases after the separation in the Spiral Wound Module.

Single gas studies revealed that N671A membrane has a higher permeability (125 Barrer) for ethane than N842A membrane (24,5 Barrer) at the same conditions.

It was observed that the pressure dependence of permeability coefficients for both gases is higher for N671 membrane. The ideal separation factors for ethane respect to methane ($\alpha_{C_2H_6/CH_4}$) were in the range of 3 to 4,5. For the binary gas mixture, a 671A polychloroprene membrane was mounted in a spiral wound module. The effect of increased pressure on the performance of this membrane was evaluated.

Despite several drawbacks in the separation process of ethane and methane due to their similar kinetic diameter, polychloroprene membranes present an attractive selectivity for the industrial application.

INTRODUCCIÓN

GAS NATURAL

El Gas Natural es un hidrocarburo gaseoso que se encuentra desde hace millones de años en las profundidades de la tierra. Usualmente se encuentra acompañado del petróleo (gas asociado), pero puede también encontrarse en forma aislada (gas no asociado). El Gas Natural es un combustible fósil, compuesto principalmente por Metano (CH_4).

Es generalmente admitido que el carbono y el hidrógeno contenidos en el gas natural provienen de restos de plantas y de animales que se concentraron en el fondo de los lagos y de los océanos durante millones de años. Después de haber sido cubierto por grandes capas de otros sedimentos, el material orgánico se transformó en petróleo y en gas natural bajo el efecto de la presión ejercida por las capas de sedimentos y el calor emitido por el núcleo terrestre. El gas natural está presente por todo el mundo, ya sea en los depósitos situados en las profundidades de la superficie terrestre, o en los océanos.

Como energético, el gas natural ocupa el tercer lugar en el mundo entre las fuentes de energía primarias, y es la quinta parte del consumo energético tanto en Europa, como en el resto del mundo. Sus beneficios tanto ambientales como energéticos y económicos son puntos clave en el desarrollo y utilización del mismo. En resumen es una fuente de energía cuya perspectiva de uso está en ascenso [1].

Bajo su forma comercial, casi no contiene azufre y virtualmente no genera dióxidos de azufre (SO_2). Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) son menores a las generadas por el petróleo y el carbón. Las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) son inferiores a la de otros combustibles fósiles.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL GAS NATURAL

El gas natural no es corrosivo, su temperatura de combustión es elevada y posee un estrecho intervalo de inflamabilidad, lo que hace de él un combustible fósil seguro en comparación con otras fuentes de energía. Además, por su densidad ($0,60 \text{ g/cm}^3$), inferior a la del aire ($1,0 \text{ g/cm}^3$), el gas natural tiene tendencia a elevarse y puede, consecuentemente, desaparecer fácilmente del sitio donde se encuentra una fuga. El gas natural no es tóxico, no tiene sabor, color ni olor, pero se le añade un odorizante (mercaptano) para reconocerlo ante una fuga. Además, es menos inflamable que la mayoría de los combustibles de uso doméstico y no requiere procesos de transformación para su uso, lo que le permite tener un costo competitivo como energético. Si el gas natural es enfriado a una temperatura de -161°C , se condensa bajo la forma de un líquido llamado gas natural licuado (GNL). El volumen de este líquido ocupa casi 600 veces menos volumen que el gas natural en estado gaseoso y es dos veces menos pesado que el agua lo que facilita su transporte y almacenaje.

La composición del gas natural nunca es constante (Tabla I), el componente más abundante del gas natural es el metano (80 - 95%) seguido por el etano (3 - 9%), propano (1 - 4%), butano (0,5 - 3%), finalmente existen concentraciones menores de otros licuables como pentano, hexano, heptano y octano. En la mayoría de los casos además de sus componentes hidrocarbonados, el gas natural contiene cantidades variables de nitrógeno, dióxido de carbono, azufre, agua, etc. [2]

Tabla I. Composición típica del gas natural		
Metano	CH ₄	80-95%
Etano	C ₂ H ₆	3-9%
Propano	C ₃ H ₈	1-4%
Butano	C ₄ H ₁₀	0.5-3%
Dióxido de Carbón	CO ₂	0-3%
Oxígeno	O ₂	0-0.2%
Nitrógeno	N ₂	0-5%
Ácido Sulfhídrico	H ₂ S	0-5%
Gases Raros	Ar, He, Ne, Xe	resto

Secretaría de Energía de México (1998).

En la de producción del gas natural se efectúa el tratamiento a la materia prima proveniente de los pozos; inicialmente se deshidrata (glicol, cloruro de calcio, zeolitas, etc.) al gas natural amargo para después extraerle el azufre mediante un proceso catalítico que se conoce comúnmente como endulzamiento y se basa en ciclos de absorción y agotamiento utilizando un solvente selectivo (Fig. I). En la separación del nitrógeno y el dióxido de carbono del gas natural se emplean en algunos casos membranas poliméricas densas.

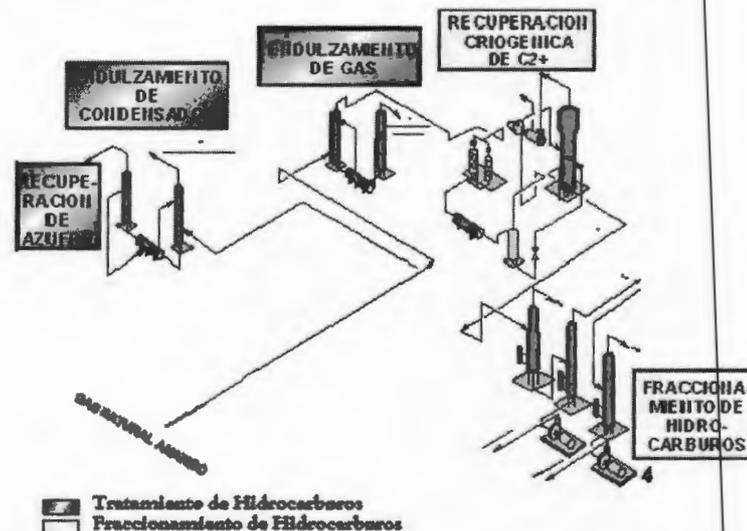


Figura I Tratamiento del gas natural

Las moléculas de propano y butano se separan del gas natural aplicando una presión aproximada de 6 atmósferas a temperatura ambiente, y esta fracción del gas natural es comercializada como gas licuado de petróleo (GLP) para uso doméstico y finalmente la mezcla de etano/metano se utiliza como combustible industrial.

La importancia de la separación del etano contenido en el gas natural estriba en que el etano es una materia prima importante para la industria petroquímica, a partir de ella se obtiene productos como el etileno, el etanol y etilenglicol. Cabe mencionar que más del 90% del etano producido en los años 60 fue quemado como combustible sin ser separado del gas natural.

La extracción del etano es necesaria para controlar el punto de rocío y el índice de Woobe (índice de intercambiabilidad de combustibles que compara el nivel energético) del gas natural, propiedades que son importantes en el transporte de dicho combustible. En la actualidad la tecnología de separación por medio de membranas con aplicación en la reducción de la humedad ya ha sido aplicada satisfactoriamente, principalmente en plataformas petroleras (*offshore*) debido al reducido espacio necesario para su montaje (*footprint*) y al peso de los módulos de separación [2].

Por razones de seguridad, para el transporte del gas natural en gasoductos, se limita el poder calorífico en el intervalo típico de 950 a 1050 Btu/pie³. Por lo tanto, en la exportación del gas natural como energético industrial, el comprador especifica un poder calorífico mínimo (varía de país a país), la que muy pocas veces supera los 1000 Btu/pie³ (887 Btu/pie³ Secretaría de Energía de México, 1997). El poder calorífico del metano y el etano es 1010 Btu/pie³ y 1770 Btu/pie³ respectivamente, por lo que la inclusión del etano en la composición del energético no es económicamente rentable para el país exportador.

El metano y etano son los compuestos de carbono más simples, formados únicamente por átomos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) unidos por enlaces sencillos de tipo σ . Cada átomo de carbono con hibridación sp^3 es un alcano y está unido por enlaces covalentes a otros cuatro átomos, por lo que están saturados (parafinas).

La baja o nula polaridad de los enlaces de los alcanos conlleva a que la unión entre moléculas sea por medio de fuerzas de Van der Waals (atracciones electrostáticas muy débiles). Por esta razón los alcanos presentan bajas temperaturas de fusión y de ebullición (Tabla II).

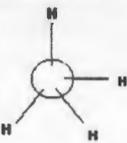
Tabla II. Temperaturas características del etano y metano

Gas	Temperatura de licuefacción (°C) (STP)	Temperatura crítica (°C) (STP)
Metano	-161,6	-82,7
Etano	-88,7	32,2

Organic Chemistry G. Marc Loudon (2002).

La temperatura de ebullición de los alcanos aumenta de manera proporcional al peso molecular. Sin embargo, hay casos en los cuales dos hidrocarburos del mismo peso molecular presentan temperaturas de ebullición diferentes, lo que sugiere la existencia de isómeros. La diferencia entre los isómeros de los alcanos se debe a la existencia de ramificaciones en la cadena hidrocarbonada. Mientras más ramificada esté la molécula, será menor la temperatura de ebullición del isómero.

La dificultad en la separación de la mezcla binaria etano/metano utilizando membranas vítreas (membranas que separan en función al tamaño de las moléculas) se encuentra en las dimensiones de las estructuras moleculares, ya que ambas presentan un diámetro cinético muy cercano (Tabla III). Si se utiliza membranas densas (membranas que separan en función al grado de condensabilidad) para la separación de ambos gases se encuentra el inconveniente mostrado en la tabla II, a través de las bajas temperaturas de licuefacción, lo que clasifica a ambos componentes del gas natural como “no condensables”.

Tabla III. Diámetro cinético del metano y etano [Å].	
	3,8
	4,1

I. Semenova, (2003).

Los procesos de separación de etano del gas natural actualmente utilizados son:

- Criogénico (- 90°C)
- Turbo-expansión
- Separador Súper Sónico (“3S”)
- Válvula de expansión Joule Thompson (“J-T”).

Los procesos antes mencionados requieren una elevada inversión para su aplicación o el costo de operación es elevado. Los procesos de separación por membranas son ventajosos porque pueden implementarse a un costo menor si se logra separar eficientemente los componentes de la mezcla gaseosa metano/etano.

HIPÓTESIS

Es factible la separación de etano del metano mediante membranas poliméricas a base de cloropreno, debido a que el cloropreno (neopreno) es un elastómero con estructura termodinámicamente afín al etano, por lo que es susceptible a hincharse (absorber) al estar al contacto con dicho gas (Tabla IV).

Tabla IV. Compatibilidad de hules con el metano y etano

Hule	Metano	Etano
Cloropreno	Estable	Inestable (hincha)
Isopreno	Inestable	Inestable

Norma ISO 11114-2 (2000).

Una forma de cuantificar la afinidad termodinámica o grado de disolución de un gas con respecto a otro cuando se encuentran en contacto con un polímero es mediante el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ). Si un gas presenta un parámetro de solubilidad δ próximo al del polímero, aumentará la afinidad termodinámica entre estas sustancias. El parámetro de solubilidad del policloropreno es $18,5 \text{ MPa}^{1/2}$; el etano tiene un parámetro de solubilidad ($\delta \approx 12,3 \text{ MPa}^{1/2}$) más próximo al policloropreno que el parámetro de solubilidad del metano ($\delta \approx 9,5 \text{ MPa}^{1/2}$) [3].

OBJETIVOS

Objetivo General.-

Determinar la viabilidad de la separación de etano del metano utilizando membranas elastoméricas a base de cloropreno.

Objetivos Específicos.-

1. Obtener membranas densas de hasta 450 mm de largo, 250 mm de ancho y 0,2 mm de espesor a partir de policloropreno en dispersión líquida.
2. Caracterización térmica y física de las membranas de policloropreno 671A y 842A.
3. Determinar las propiedades de transporte del metano y etano, por separado, en membranas densas a base de policloropreno 671A y 842A.
4. Diseñar y fabricar un módulo en espiral que contenga a las membranas de policloropreno para la separación de la mezcla etano/metano a presiones elevadas.
5. Determinar la eficiencia de separación del modulo en espiral mediante cromatografía de gases.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Separación de Gases Mediante Membranas Poliméricas

La separación de gases ha sido uno de los procesos dominantes en el campo de la ingeniería química para diferentes aplicaciones. En las últimas dos décadas, el uso de membranas poliméricas sintéticas en la separación de gases ha tenido mucho interés por parte de las industrias e investigadores, debido a las ventajas que presentan (bajo costo energético, proceso limpio con bajo impacto en el medio ambiente y en algunos casos selectividades elevadas). La aplicación de métodos de separación y concentración de mezclas gaseosas mediante membranas se espera que jueguen en el futuro un rol importante en la industria petroquímica debido a las ventajas arriba mencionadas [4].

1.2 Definición de Membrana

Una membrana se puede considerar como una barrera semipermeable ó película selectiva entre dos medios o fases, que permite la transferencia de determinados componentes de un medio al otro a través de ella y evita o restringe el paso de otros componentes. El transporte de componentes a través de la membrana se realiza aplicando una fuerza impulsora, esta fuerza impulsora puede ser debida a gradientes de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico.

La permeabilidad selectiva viene determinada por el tamaño de la partícula, la afinidad química con el material de la membrana y/o la movilidad de los componentes a través de la membrana. El rendimiento de una membrana está delimitado por dos parámetros: la selectividad y el flujo que pasa a través de ella.

Las membranas de separación, se clasifican según a su morfología en simétricas y asimétricas. Las membranas asimétricas consisten de una capa delgada densa (0.1-0.5 μm) sobre una capa porosa (50-150 μm) combinando así la elevada selectividad y permeabilidad de una membrana densa. Las membranas simétricas son muy útiles en la separación de gases; las estructuras de las membranas simétricas consisten básicamente en tres tipos: membranas porosas, densas y de transporte ayudado.

1.2.1 Membranas Porosas

Las membranas porosas se utilizan principalmente en procesos de separación de sólidos como por ejemplo en microfiltración y ultrafiltración. La dimensión de los poros (0.1-10 μm) determina el proceso de separación de los penetrantes en la membrana. Se pueden obtener selectividades elevadas cuando el tamaño de molécula del soluto es mayor al tamaño del poro en la membrana. Los poros de las membranas microporosas (para microfiltración) se encuentran dentro de la escala de 50 a 500 Å.

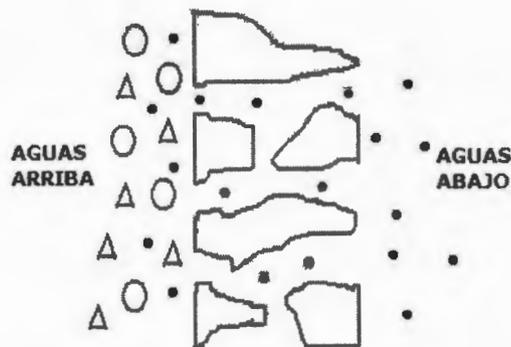


Figura 1.1 Membrana porosa (separación de una especie más pequeña).

1.2.2 Membranas Densas ó No-Porosas

Estas membranas son capaces de separar moléculas en diferentes estados debido a que es posible separar gases y líquidos. Las membranas densas ó no porosas no presentan poros o caminos libres para el paso de las moléculas a separar. El transporte de los penetrantes está determinado por el mecanismo de difusión, de tal forma que los componentes primero deben disolverse en la membrana y entonces difundirse a través de la membrana debido a una fuerza impulsora.

La separación se debe a la diferencia en la difusividad y/o solubilidad que tienen los diferentes penetrantes en la membrana; este tipo de membrana es aplicable comúnmente a la separación de gases.

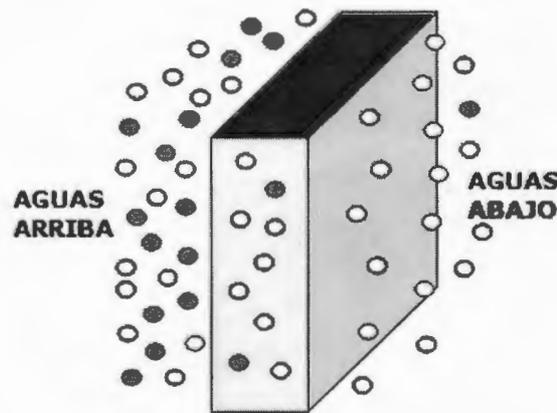


Figura 1.2 Membrana no-porosa

1.2.3 Membranas de Transporte Ayudado

En este tipo de membrana, la separación se lleva a cabo por una molécula portadora que transporta a un componente determinado a través de la barrera o membrana. La molécula portadora presenta una afinidad muy específica con uno de los componentes o clase de componentes en la mezcla de alimentación, lo que conlleva a una elevada selectividad debido a que la separación está determinada totalmente por la afinidad de la molécula portadora con uno de los componentes de la mezcla alimentada. Esta membrana es aplicable en la separación de gases ó líquidos.

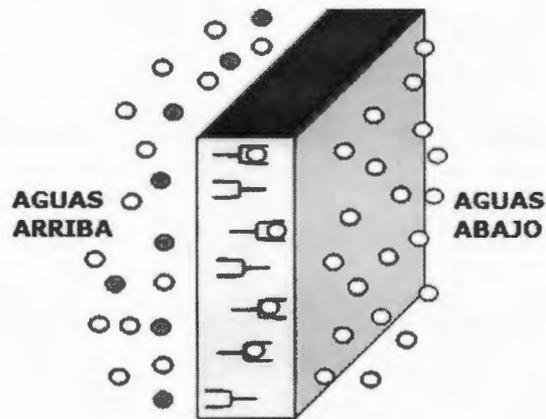


Figura 1.3 Membrana de transporte ayudado

Las aplicaciones y los materiales más comunes de las membranas poliméricas para separaciones están representadas en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Aplicaciones de las membranas poliméricas.

Proceso	Tipo de Membrana y Radio del Poro	Material de la Membrana	Fuerza del Proceso de Transporte	Aplicaciones
Microfiltración	Microporosa simétrica, 0.1-10 μm	Nitrato ó acetato de celulosa, di fluoro de polivinilideno (PVDF), poliamidas, polisulfonas, etc.	Diferencia de presión hidrostática 10-500 kPa	Filtración estéril, clarificación
Ultrafiltración	Microporosa simétrica, 1-10 nm	Polisulfonas, Polipropileno, Nylon 6, PTFE, PVC, Copolímero acrílico	Diferencia de presión hidrostática 0.1-1.0 MPa	Separación de soluciones macromoleculares
Ósmosis Inversa	Tipo capa asimétrica, 0.5-1.5 nm	Acetato celulósico, poliamida aromática	Diferencia de presión hidrostática 2-10 MPa	Separación de sales y de microsolutos de soluciones
Electrodialísis	Membrana de intercambio de catión y de aniones	Poliestireno sulfonado reticulado	Gradiente potencial eléctrico	Desalinación de soluciones iónicas
Separación de Gases	Polímero homogéneo asimétrico	Polímeros y copolímeros	Diferencia de Presión hidrostática y concentración	Separación de mezclas
Pervaporación	Polímero homogéneo asimétrico (no porosa)	Poliacrilonitrilo	Gradiente de presión de vapor	Separación de mezclas azeotrópicas
Nanofiltración	Membranas delgadas	Acetato de celulosa y poliamida aromática	9.3-15.9 bar	Retiro de la dureza y de la desalinación

Handbook of Polymeric Membranes, (1992).

1.3 Mecanismos de Transporte de Gases en Membranas

Los mecanismos de transporte que se utilizan comúnmente para describir la separación de gases usando membranas son: difusión de Knudsen, tamizado molecular y solución-difusión [5] (Fig. 1.4).

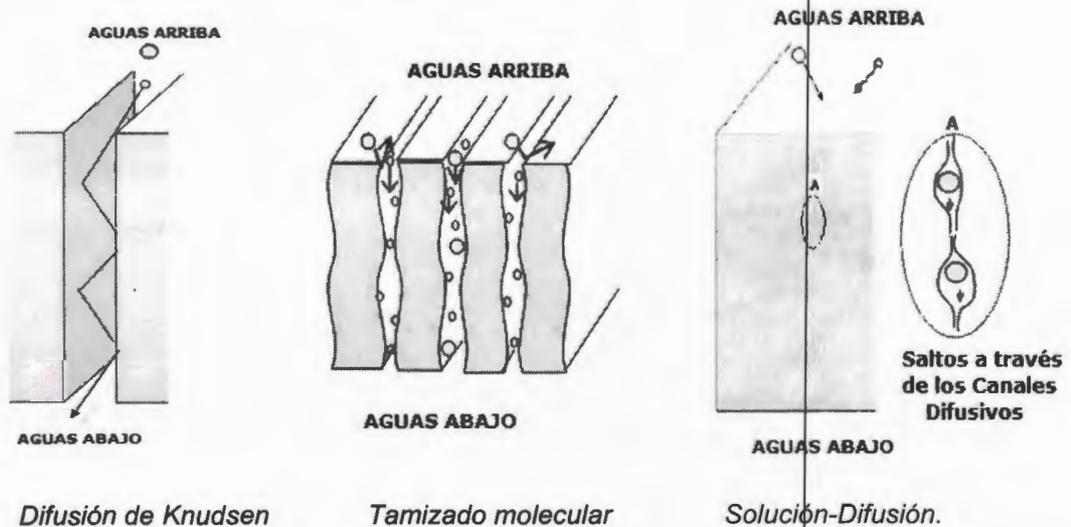


Figura 1.4 Mecanismos de transporte para la separación de gases utilizando membranas.

1.3.1 Difusión de Knudsen

En la difusión tipo Knudsen, la separación se alcanza cuando las trayectorias libres de las moléculas son grandes en comparación al radio del poro de la membrana. El factor de separación por difusión de Knudsen se basa en el inverso de la raíz cuadrada del producto de los pesos moleculares, si se asume que la mezcla del gas consiste solamente de dos tipos de moléculas. El proceso se limita a sistemas con pesos moleculares elevados. Debido a la baja selectividad, las membranas porosas para separación de gases por difusión de Knudsen no son comercialmente atractivas.

1.3.2 Tamizado Molecular

El tamizado molecular describe la condición ideal para la separación de vapores compuestos por penetrantes de diversos tamaños moleculares, a través de una membrana porosa. La separación ocurre debido a que las moléculas más pequeñas tienen las velocidades de difusión más altas. Este proceso puede ser llevado a cabo si existe un gradiente de presión suficientemente alto. En otras palabras, la presión parcial aguas arriba del gas debe ser más alta que la presión parcial aguas abajo.

1.3.3 Separación por Solución-Difusión

La separación por solución-difusión se basa en factores tales como la solubilidad y la movilidad del penetrante. Es el modelo más utilizado en la descripción del transporte de gases en membranas poliméricas no porosas y es aplicable a nuestro estudio por lo que se describe con mayor detalle a continuación.

El modelo de solución-difusión considera tres etapas para el transporte del gas a través de la membrana:

1. Adsorción y disolución del gas en la cara de alta presión de la membrana.
2. Difusión del gas a través de la membrana.
3. Desorción del gas en la cara de baja presión de la membrana.

La permeabilidad se utiliza para describir el proceso de transporte en general, y la difusión se refiere solamente al movimiento de las moléculas del gas dentro de la membrana polimérica. Cabe mencionar que entre las tres etapas del mecanismo de solución-difusión, la difusión es la más lenta.

El modelo asume que la presión dentro de una membrana es uniforme y el gradiente del potencial químico a través de la membrana se expresa solamente como gradiente de la concentración [6].

Koros y Fleming [7] sugieren que el proceso de solución-difusión se alcanza debido a que la especie penetrante experimenta saltos al azar en la matriz polimérica debido a la diferencia de concentración entre las dos caras de la membrana, resultando un flujo por difusión. Al variar la naturaleza química del polímero, se puede tener control de la solución y difusión de diversos gases a través de la matriz polimérica.

La figura 1.5 muestra un diagrama esquemático del fenómeno de transporte de gases a través de una membrana por Solución-Difusión. El gas aguas arriba tiene una presión P_1 y se encuentra en contacto con la interfase de la membrana. Con una fuerza impulsora (presión, concentración, temperatura, etc.), el gas permeante forma un perfil de la concentración a lo largo del espesor de la membrana.

El flujo normalizado es la velocidad del gas dividida por el área superficial de la membrana y se denota como N_A . La separación de la mezcla gaseosa se alcanza, cuando uno de los componentes del gas interactúa más con la membrana, es decir, se difunde más rápidamente a través de la membrana.

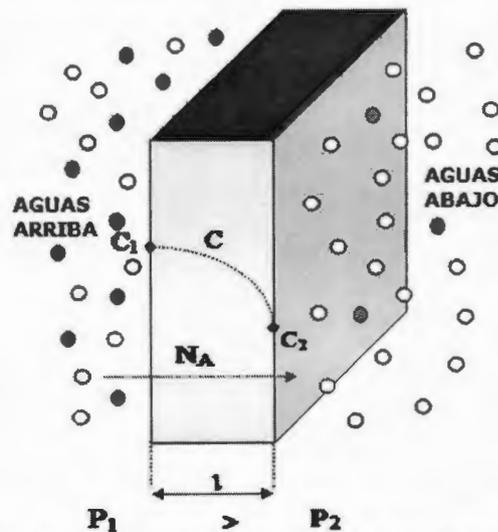


Figura 1.5 Perfil de concentración de un gas a través de una membrana.

En general, la relación entre el flujo normalizado (N_A) y la fuerza impulsora es:

$$N_A = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad , \quad (1.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión y C es la concentración, la ecuación 1.1 se conoce comúnmente como la primera ley de Fick.

Cuando la solubilidad del gas penetrante en la membrana es lo suficientemente baja, la concentración del penetrante es proporcional a la presión de vapor del penetrante. Esta relación se expresa mediante la ley de Henry:

$$C = S \cdot p \quad , \quad (1.2)$$

donde S es el coeficiente de solubilidad y p es la presión de vapor del penetrante. Para el estado estacionario, la permeabilidad de un gas puro a través de una membrana, se caracteriza por el coeficiente de permeabilidad P_A que se define como:

$$P_A = \frac{N_A}{(p_1 - p_2)/\ell} = \frac{N_A}{(\Delta p/\ell)} \quad , \quad (1.3)$$

donde p_1 y p_2 son las presiones parciales aguas arriba y aguas abajo respectivamente y ℓ es el espesor de la membrana. En una mezcla de gases, p_1 y p_2 se refieren a las presiones parciales del penetrante "A" en los dos lados de la membrana.

El coeficiente de permeabilidad en películas densas es expresado comúnmente en unidades Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right] \quad (1.4)$$

Si aplicamos la primera ley de Fick y la ley de Henry en la ecuación 1.3, S y D son constantes a una temperatura dada. El coeficiente de permeabilidad P , se puede definir como:

$$P = D \cdot S \quad (1.5)$$

donde el coeficiente de difusión D , es un término cinético gobernado por la cantidad de energía necesaria para que un penetrante en particular ejecute un salto difusivo a través de la membrana, y el coeficiente de solubilidad S , es un término termodinámico que depende de factores tales como condensabilidad y temperatura crítica del gas penetrante, también depende de la interacción entre el polímero y el gas penetrante.

El coeficiente de la solubilidad es una medida de la habilidad del gas penetrante para disolverse en el polímero, y será cuantitativamente menor cuando el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ) de la película y el penetrante sean diferentes.

Para una mezcla binaria de gases que perméa a través de una membrana polimérica, la selectividad a los gases penetrantes se expresa comúnmente en términos de la selectividad ideal o permselectividad ideal, α_{AB} que se define como el cociente de los coeficientes de permeabilidad a los gases puros:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1.6)$$

Si se utiliza la definición del coeficiente de permeabilidad en términos de los coeficientes de difusión y solubilidad (ecuación 1.5), la selectividad ideal puede ser expresada por la ecuación 1.7:

$$\alpha_{AB} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \cdot \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \quad (1.7)$$

donde D_A / D_B es el cociente de los coeficientes de difusión de los penetrantes A y B, y se conoce como "selectividad por difusividad" de la membrana. S_A / S_B es el cociente de los coeficientes de solubilidad de los penetrantes A y B, y se conoce como "selectividad por solubilidad" [5].

La selectividad ideal (α_{AB}), proporciona una medida conveniente para determinar la capacidad de varios polímeros para separar mezclas de gases.

En particular interesa aumentar el desempeño de las membranas de separación mediante altos coeficientes de permeabilidad de los componentes a ser extraídos y una selectividad lo más alta posible entre los gases que se están separando.

1.4 Estados Estructurales de las Membranas Densas que Afectan el Transporte de Gases en Polímeros

Es muy importante el conocer el estado estructural de la membrana al momento de la separación solución-difusión ya que el proceso varía significativamente en función a la temperatura de trabajo. Si la separación se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la membrana polimérica, ésta se comportará como una membrana vítrea, caracterizándose la separación por la diferencia de tamaños de partícula ó diámetro cinético de las moléculas a separar.

En el caso en que la separación se realice a una temperatura superior a la T_g de la membrana polimérica, ésta se comportará como una membrana elastomérica, donde la separación se logra por afinidad entre el gas y la membrana o la diferencia de temperaturas de condensación de los componentes de la mezcla.

Las membranas vítreas son utilizadas principalmente para separar parafinas, olefinas y aromáticos a diferencia de las membranas elastoméricas que se utilizan para separar vapores y gases [6].

1.4.1 Membranas Vítreas

Las membranas vítreas se caracterizan por tener una movilidad estructural reducida en comparación a las membranas elastoméricas.

La razón de difusividades (D_i / D_j) representa el nivel de movilidad de los gases en la membrana y en general refleja la selectividad de la membrana polimérica vítrea tomando en cuenta la diferencia de los tamaños entre las moléculas penetrantes (diámetro cinético).

Inicialmente en la búsqueda de la separación de licuables del gas natural, se estudiaron 40 membranas poliméricas [7] obteniendo la mejor selectividad con el polímero vítreo politrimetilsililpropino (PTMSP), el cual tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor a los 260°C. Otro dato excepcional es que se encontró que la selectividad era mayor cuando el n-butano y el metano se encontraban mezclados ($\alpha_{M,m}^B = 27$), contrario al caso de selectividad ideal el cual se obtienen a partir de los coeficientes de permeabilidad individuales. Lamentablemente el estudio no reporta la selectividad para la mezcla metano-etano, adicionalmente la selectividad de la mezcla de gases antes mencionados, se obtuvo a elevadas concentraciones del n-butano.

Estudios en la separación binaria de etano-metano [7] utilizaron membranas de politrimetilsililpropino, las cuales presentan un elevado volumen libre y una selectividad ideal máxima para la mezcla de etano-metano a presión atmosférica:

$$\alpha_{C_2H_6/CH_4} = 2,2.$$

Las membranas a base de hule de silicón reportan [8] una selectividad ideal a presión atmosférica de:

$$\alpha_{C_2H_6/CH_4} = 3.$$

Las membranas copoliméricas vítreas para separación de olefinas/parafinas a base de polióxido de fenileno (PPO) [9] presentan una selectividad no-ideal máxima de $\alpha_{CH_4/C_2H_6} \cong 12$ para la mezcla parafínica metano/etano a una temperatura de 20°C y una presión de 2 atmósferas; con una mezcla ternaria de gases de 85% de metano, 5% de etano y 10% de etileno.

El metano presentó el coeficiente de difusión más alto y el coeficiente de solubilidad más bajo en las pruebas realizadas por Chertova y K.I. Zamaraev [10].

1.4.2 Membranas Elastoméricas

Aún cuando el mecanismo de solución-difusión está presente en membranas elastoméricas densas es posible que la razón de solubilidades (S_i / S_j) represente la diferencia en la separación, debido a la condensabilidad de los licuables en la membrana polimérica.

La permeabilidad en membranas elastoméricas es mayor a bajas presiones. Conforme la presión se incrementa, la permeabilidad disminuye hasta llegar a un punto de inflexión en el cual la permeabilidad tiende a incrementarse debido al fenómeno de plastificación en la membrana.

Al utilizar membranas elastoméricas a base de silicón como por ejemplo poli(octilmetilsiloxano) (POMS) y la poli(dimetilsiloxano) (PDMS) en la separación de licuables del gas natural [7], fue posible constatar que:

- Al incrementar la temperatura del sistema ocurre un incremento en la difusividad de los licuables por la dependencia con la energía de activación de varios polímeros con el diámetro cinético de los licuables.
- Al adicionar grupos funcionales laterales a la cadena principal del polímero utilizado para la obtención de la membrana, se puede incrementar la densidad y la temperatura de transición vítrea del polímero, lo que conlleva a una reducción en la permeabilidad.
- La permeabilidad fue mayor en polímeros con cadenas flexibles.

Si se modifica la estructura del silicón haciéndola mas flexible, se reduce la temperatura de transición vítrea (T_g), por consiguiente la permeabilidad y difusión del metano aumentan [10].

Existen algunos trabajos con membranas elastoméricas aplicados a la separación de gas natural como es el caso del copolímero de estireno-butadieno [11] en el cual se reportó una selectividad ideal:

$$\alpha_{C_2H_6/CH_4} = 2,6.$$

Los trabajos que utilizan membranas poliméricas para la separación de vapores de hidrocarburos [11,18] recomiendan una serie de elastómeros para su uso en la separación de licuables:

- a) El Policloropreno se puede utilizar a una temperatura alrededor de 150°C y las muestras pueden ser obtenidas de DOW Chem., bajo designación # 504.
- b) Polidimetilsiloxano se puede utilizar a una temperatura alrededor de 200°C ., y los materiales para prepararlo (como oligómeros polimerizables o polímeros lineales) se pueden obtener de Dow Corning o General Electric, Waterford, NY.
- c) El polietileno clorosulfonado se puede utilizar a una temperatura alrededor de 150°C y las muestras pueden ser obtenidas en DuPont bajo la designación Hypalong 20.

1.5 Separación de Gases Mediante el Módulo en Espiral

A pesar de las ventajas que conlleva el utilizar la tecnología de separación de gases mediante membranas, sigue siendo difícil introducirla a un mercado familiarizado con las técnicas de separación convencionales que ya han sido probadas exhaustivamente. Para que la aplicación de la tecnología de membranas sea atractiva para las industrias, ésta debe cumplir con requerimientos técnicos, ambientales y ser viable económicamente.

La viabilidad económica de la tecnología de membranas puede ser afectada perceptiblemente por el diseño modular del proceso, por lo que es importante una adecuada selección del módulo de separación para una industria en particular.

En el tratamiento del gas natural, la alimentación de gas usualmente proviene directamente de los pozos con presiones de entre 80 a 140 bar, por lo que es necesario la aplicación de equipos que resistan presiones elevadas y a la vez permitan procesar flujos volumétricos considerables.

Debido a que la separación mediante membranas es una técnica relativamente nueva (1979), no existen normas estandarizadas para la elaboración de módulos de separación, con excepción de la tecnología modular para ósmosis inversa, la cual se encuentra determinada por los estándares del Programa de Investigación Salina [16].

El diseño modular para separación de gases mediante membranas se basa en los siguientes criterios:

- Maximizar la superficie de contacto de la membrana con el gas.
- Facilitar el mantenimiento y reemplazo de la membrana.
- Soportar presiones elevadas.
- Permitir el paso de flujos considerables.

Los diferentes tipos de membranas presentadas en la tabla 1.1, están disponibles para su aplicación en los módulos siguientes: placa y marco, en espiral, y fibra hueca. En la actualidad, el módulo en espiral y fibra hueca son los que presentan un mejor rendimiento a nivel industrial por lo que su aplicación es más aceptada. Bhide y Stern [17,18] presentan detalladamente la aplicación de membranas poliméricas para el tratamiento del gas natural utilizando un módulo en espiral.

Trabajos previos en la separación de hidrocarburos livianos [11,18] recomiendan para el caso de flujos efectivos considerables como los que se presentan a nivel industrial, utilizar módulos en espiral en cascada debido a un mayor rendimiento en la separación de los penetrantes. En este proyecto, debido al costo que implica el desarrollar un esquema de separación de gases en cascada, se optó por fabricar sólo un módulo en espiral para estudiar el comportamiento de la membrana y la eficiencia de la separación de etano del metano.

El módulo en espiral es el módulo en el cual la alimentación del fluido es tangencial a la membrana. Las membranas y los separadores están dispuestos a manera de una estructura sandwich, envueltos alrededor de un tubo colector perforado, generando una sección transversal en espiral (Fig. 1.6) [17].

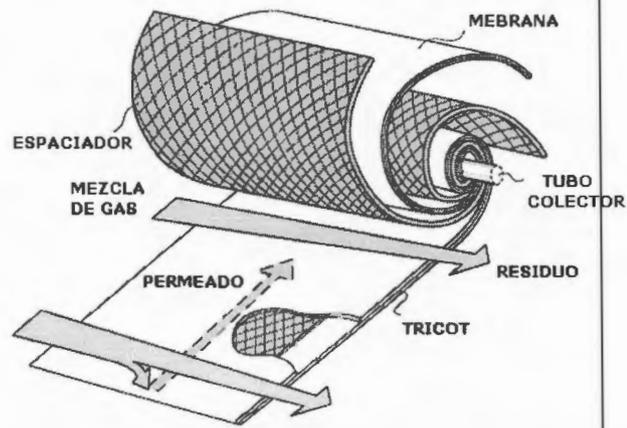


Figura 1.6 Módulo en espiral.

Entre las ventajas que presenta la aplicación de los módulos en espiral tenemos: bajo costo, mayor superficie de contacto con la membrana, amplio intervalo de presiones de trabajo, elevados volúmenes de alimentación y espacio reducido de operación.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y METODOS

2.1 Policloropreno (Neopreno)

El Policloropreno es el primer hule sintético comercial y fue sintetizado por primera vez en los laboratorios de la Universidad de Notre Dame (USA) por Arnold Collins y Wallace Carothers. Es uno de los elastómeros más importantes, con una producción anual de 300.000 Toneladas a nivel mundial. La primera producción industrial de policloropreno fue llevada a cabo por Dupont en 1932, bajo el nombre de Dupreno y posteriormente se adoptó el nombre comercial de Neopreno (2-cloro-1,3-butadieno).

Generalmente el monómero de cloropreno se obtiene por cloración del butadieno, posteriormente a través de la polimerización por emulsión radicalica (Fig. 2.1) se obtiene el policloropreno.

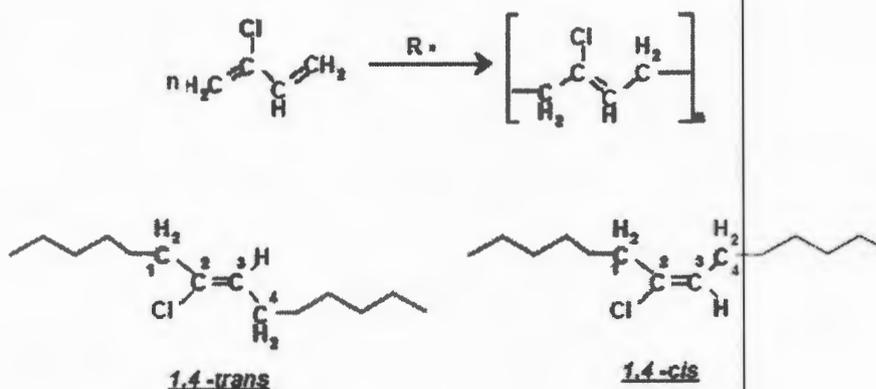


Figura 2.1 Isomerismo del monómero del policloropreno.

El policloropreno presenta una buena resistencia química al estar en contacto con hidrocarburos debido al átomo de cloro (Cl) que pende de su estructura principal. Esta propiedad intrínseca diferencia al policloropreno de los demás polímeros y hace que sea un material atractivo para la fabricación de recipientes destinados al almacenaje de hidrocarburos, y en este caso para la obtención de membranas de separación de hidrocarburos gaseosos.

El policloropreno es un polímero amorfo entrecruzado, sus propiedades características son:

- Resistencia a la degradación ambiental.
- Resistencia al contacto con hidrocarburos, aceites, y productos químicos.
- Conserva sus propiedades elastoméricas en un intervalo amplio de temperaturas.
- Presenta elevada tenacidad y rigidez.

Existen 4 tipos de cloroprenos comerciales disponibles en fase sólida y en dispersión líquida, con aplicación en la fabricación de guantes, trajes de buceo, adhesivos, perfiles espumados, etc. Los diferentes grados de policloropreno son:

- Grado lineal.
- Grado Preentrecruzado.
- Grado Modificado con Sulfuro.
- Grado de Cristalización Lenta.

Los grados lineales se producen principalmente con el n-dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena y ocasionalmente se utilizan disulfuros de xantógenos. Los elastómeros obtenidos con disulfuro de xantógeno son más procesables y tienen mejores propiedades mecánicas.

El grado preentrecruzado consiste en una mezcla de policloropreno soluble y policloropreno entrecruzado. Estos polímeros presentan estabilidad dimensional después de la extrusión y un mejor laminado.

La materia prima utilizada en el presente estudio es el policloropreno preentrecruzado en dispersión líquida.

2.2 Policloropreno Comercial 671A y 842A

Los hules a utilizar para la obtención de las membranas de separación son el policloropreno 671A y 842A (neopreno N671A y N842A), proporcionados por la empresa Suministro de Especialidades S.A. de C.V.; ambos polímeros se encuentran en dispersión líquida y son del grado preentrecruzado (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Propiedades típicas del neopreno 671A y 842A.

Tipo de polímero:	Neopreno 671 A	Neopreno 842 A
Agente emulsificante	Ácidos grasos y sales de potasio	Sales de sodio de ácidos resínicos
% de sólidos en peso	58 – 60	49 – 51
pH a 25°C	12 – 14 (básico)	12 – 14
Peso específico a 25°C		
Del polímero	1.23	1.23
Del látex	1.13	1.11
Tamaño medio de partícula (micras)	0.21	0.12
Tensión superficial (mN/m) (dinas/cm):	41	37.8
Viscosidad Brookfield, mPa.s. a 25°C		
6 rpm	60 máximo	15
30 rpm	45	15 (constante)

Suministro de Especialidades, S.A. de C.V.

Los policloroprenos 671A y 842A contienen un homopolímero de cloropreno fabricado mediante un sistema aniónico coloidal. Para la obtención del látex del policloropreno 671A se utilizan sales de potasio como emulsificante a diferencia del policloropreno 842 en los que se utilizan sales de sodio. Adicionalmente el policloropreno 671 tiene un alto contenido de sólidos con una viscosidad mayor a la de los neoprenos convencionales. El tamaño de partícula del policloropreno 842 es menor que la del policloropreno 671A.

2.3 Obtención de las Membranas

Las membranas elastoméricas se obtienen mediante la coalescencia de las emulsiones de policloropreno comercial 671A y 842A sobre una placa de vidrio de 450 mm de largo, 250 mm de ancho y 5 mm de espesor.

Se obtuvieron las películas vertiendo cuidadosamente 75 ml de la dispersión sobre el molde, previa agitación leve para evitar generar burbujas en el sistema; posteriormente se coloca la placa sobre una superficie plana para distribuir uniformemente la suspensión en toda el área. La tensión superficial aproximada de ambas suspensiones es de 40 [dinas/cm] lo que permitió obtener películas con un espesor promedio de 100 μm .

La materia prima es una emulsión (dispersión líquida), por lo que es necesario eliminar el contenido de agua y agente emulsificante bajo condiciones controladas para obtener membranas densas del material. Por lo tanto, se realiza un secado de la membrana mediante la evaporación del agua y el emulsificante a temperatura ambiente durante 24 horas. Cuando la membrana tiene la consistencia deseada, se incrementa la temperatura lentamente hasta llegar a 70 °C, manteniendo la membrana a esa temperatura se realiza vacío durante 12 horas para eliminar el residuo de agua.

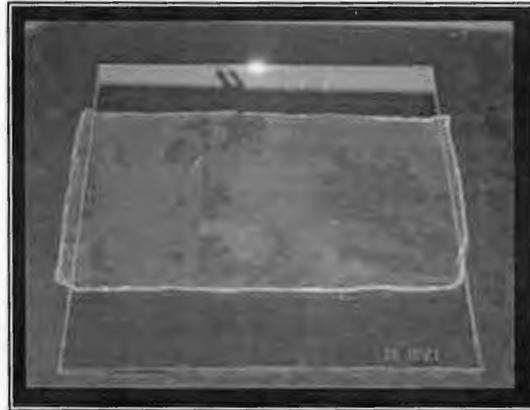


Figura 2.2 Membrana elaborada a partir de dispersión líquida de policloropreno.

2.4 Caracterización Fisicoquímica y Térmica de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A

2.4.1 Análisis Mecánico Dinámico de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es una técnica utilizada para estudiar la naturaleza viscoelástica de los polímeros y permite determinar las propiedades mecánicas (Módulo elástico y el factor de atenuación mecánica) de un polímero.

Es una técnica utilizada para determinar la relajación alfa (α) ó transición principal y otras transiciones (β y γ) debidas a la movilidad molecular. Para este tipo de medición el polímero se encuentra sometido a un esfuerzo oscilante sinusoidal a una determinada frecuencia (isócrona) ó también puede fijarse la temperatura (isoterma) y realizar pruebas en función de la frecuencia.

Los materiales elastoméricos no presentan un comportamiento enteramente elástico, por lo cual la prueba mecánico dinámico es muy útil para determinar el comportamiento viscoelástico ante la alta dependencia de este tipo de polímero con la temperatura.

Por lo antes mencionado, la deformación (ϵ) debida al esfuerzo oscilante sinusoidal tendrá un retraso de fase (δ) en función al esfuerzo aplicado (σ) como se puede observar en la figura 2.3:

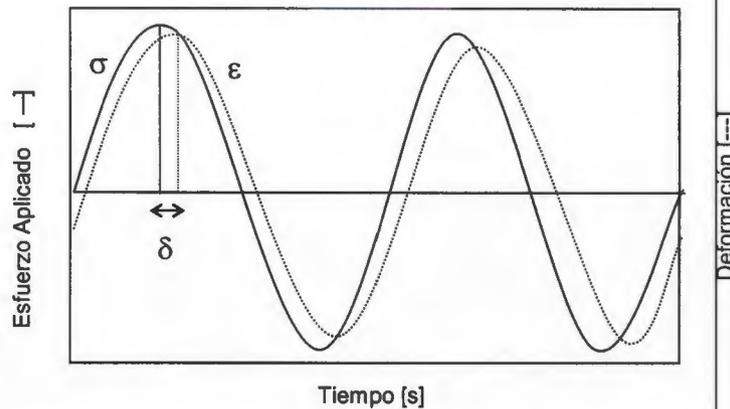


Figura 2.3 Relación entre el Esfuerzo (σ) y la Deformación (ϵ) Durante una Prueba Mecánico Dinámica.

A través de la razón entre el esfuerzo y la deformación se obtiene el módulo complejo (E^*) que consiste en una componente en fase con el esfuerzo llamado módulo de almacenamiento (E') y una componente desfasada en 90° de dicho esfuerzo llamado módulo de pérdida (E''). El módulo de almacenamiento representa el comportamiento elástico del material mientras que el módulo de pérdida representa al comportamiento viscoso. La razón entre ambos módulos (E''/E') obtiene un factor, conocido como atenuación mecánica ó disipación ($\tan \delta$) que mide la energía disipada principalmente en forma de calor durante la deformación [11].

La temperatura de transición vítrea (T_g) generalmente se determina mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), pero la técnica de DMA, por medio de la relajación mecánica a cierta frecuencia de los polímeros permite determinar una transición α , T_α , que se debe a los mismos procesos que dan lugar a la T_g medida por DSC. Además de que permite conocer el comportamiento del polímero en función a la temperatura es una técnica utilizada para investigar la dependencia de los polímeros con la frecuencia, adicionalmente se pueden observar las transiciones beta (β) y gamma (γ), las cuales se deben a procesos de rotación o vibraciones de secciones localizadas de las moléculas que conforman el polímero a diferencia del DSC que no es lo suficientemente sensible para exhibirlas.

Las pruebas mecánico dinámicas a las membranas preparadas de Neopreno 671A y 842A, se realizaron en un analizador mecánico dinámico, Perkin Elmer DMA7, en un intervalo de temperatura de -100 a 40°C bajo un sistema de extensión, con un esfuerzo a la tensión de 5×10^5 Pa, a una frecuencia de 1 Hz y utilizando una amplitud de $10 \mu\text{m}$ con una tasa de calentamiento de 2°C por minuto. Las muestras montadas en el antes mencionado equipo fueron de forma rectangular ($7 \pm 0,5$ mm de longitud, $3 \pm 0,5$ mm de ancho y $0,4 \pm 0,05$ mm de espesor).

2.4.2 Análisis Termogravimétrico de las Membranas de Policloropreno 671 A y 842 A

La termogravimetría es una técnica de caracterización que cuantifica la pérdida de peso porcentual de una sustancia al ser calentada bajo condiciones controladas; a través del análisis termogravimétrico se puede conocer la estabilidad térmica del polímero, contenido de humedad, solvente, emulsificante, componentes del compuesto, etc.

Para determinar la temperatura de inicio de descomposición y la pérdida de masa de las membranas de neopreno, se utilizó un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Modelo TGA-7. Para estas determinaciones se utilizó 9 mg de muestra de las membranas, en un intervalo de temperatura de 40°C a 700°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, en atmósfera de nitrógeno.

2.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A

Las pruebas de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, con lo cual se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL Modelo JSM-6360LV. Inicialmente se procedió a recubrir a las muestras con una capa de oro y se corrieron en alto vacío a 28 KV.

Se realizó la prueba de MEB para determinar la homogeneidad y así definir a las membranas obtenidas, como membranas densas y/o porosas. Adicionalmente resulta conveniente obtener coeficientes de permeabilidad reproducibles en función a la homogeneidad de la membrana, ya que no se encontraron factores de permeabilidad del etano en policloropreno en la literatura.

2.4.4 Determinación de la Densidad del Policloropreno 671A y 842A Mediante la Balanza Hidrostática

Para la obtención de las densidades de ambos polímeros se aplicó el principio de Arquímedes: "Todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje igual al peso del volumen de líquido desalojado".

Si se pone un recipiente con agua sobre una balanza de un solo platillo, como se ilustra en la Fig. 2.4, y sumergimos un cuerpo en él, el agua ejercerá un empuje (E) sobre el cuerpo. Según el principio de Arquímedes, el empuje es:

$$E = V_{muestra} \cdot \rho_{agua} \cdot g = \frac{m_{muestra}}{\rho_{muestra}} \cdot \rho_{agua} \cdot g \quad (2.1)$$

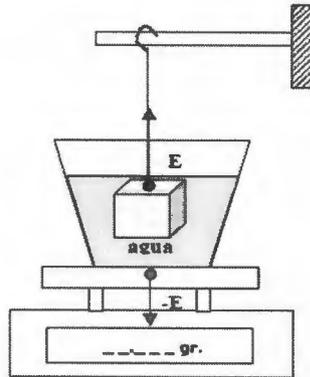


Figura 2.4 Medición de la densidad de una muestra mediante el principio de Arquímedes.

Usando una balanza de un solo plato, según la tercera ley de Newton (acción y reacción) el cuerpo reaccionará sobre el agua (y el vaso) con una fuerza igual y opuesta.

Para determinar el volumen del espécimen, se pesa la muestra polimérica en una balanza (F). Seguidamente se pesa la misma muestra sumergida en agua (F'). El empuje es igual a la diferencia del peso de la muestra cuando no está sumergida en agua y el peso de la muestra cuando está sumergida en agua ($F-F'$), el resultado de dicha diferencia es el volumen de la muestra.



Figura 2.5 Peso de la muestra en el aire y sumergida en agua.

Para la determinación de las densidades del policloropreno 671A y 842A se utilizó una balanza hidrostática de Ohaus Corp. modelo Voyager (Suecia).

2.5 Determinación de las Propiedades de Transporte y Separación de Etano y Metano de las Membranas de Policloropreno

2.5.1 Cálculo del Coeficiente de Solubilidad

La solubilidad de un gas en un polímero puede ser caracterizada mediante las isotermas de absorción que relacionan la concentración en equilibrio del gas ó penetrante en la matriz polimérica y la presión del sistema.

Para la determinación de la solubilidad del metano y el etano por separado en policloropreno se utilizó el método de absorción del gas por decaimiento de la presión [13], el cual puede ser realizado con uno (a) ó dos (b) volúmenes calibrados (Fig. 2.6).

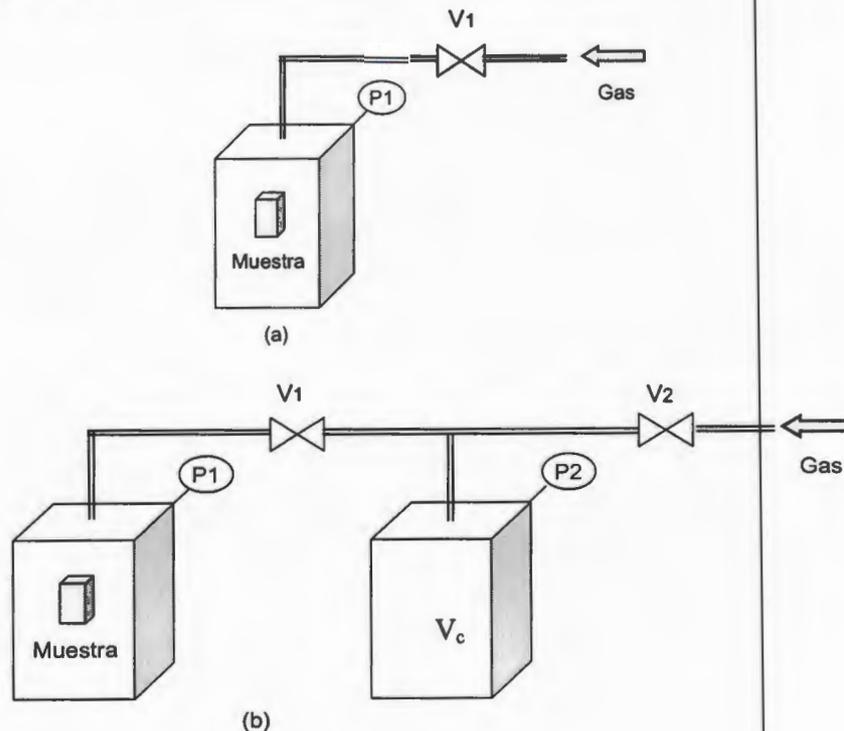


Figura 2.6 Esquemas posibles para el método de absorción por decaimiento de la presión (a) un volumen calibrado, (b) dos volúmenes calibrados.

Debido a que se debe determinar la concentración del gas en un estado en equilibrio, el esquema de un solo volumen calibrado tiene la desventaja de la absorción del gas en el polímero en el instante en que se inicia la apertura de la válvula 1 (volumen inyectado en estado transitorio). Esta desventaja se evita utilizando dos volúmenes calibrados donde el volumen total del gas a ser inyectado en el sistema que contiene a la muestra es conocido (volumen calibrado, V_c).

Si se coloca la muestra de un polímero dentro de un volumen aislado al cual se le inyecta un gas, se puede observar que la presión interna de la celda decae con el tiempo, debido a la absorción del gas en la estructura del polímero.

El volumen que contiene a la muestra y el volumen de expansión, separados y aislados por sus respectivas válvulas se encuentran sumergidos en un baño de agua a una temperatura constante de 35°C. Las variaciones de presiones absolutas en la celda que contiene a la muestra (ΔP_1) y la celda de volumen de expansión (ΔP_2) se obtienen mediante los transductores de presión MKS tipo-740B (intervalo total de 0 a 34 bar) (figura 2.7) los que digitalizan la presión a través del manómetro MKS tipo PDR-4000 con una precisión de 0,01%.



Figura 2.7 Equipo de absorción de gases por decaimiento de la presión.

La concentración de equilibrio a cierta presión puede ser calculada utilizando la ley de los gases ideales de acuerdo con la ecuación (2.2) [13].

$$C = \frac{\Delta p \cdot (V_c - V_p)}{R \cdot T \cdot V_p} \cdot R^N \quad (2.2)$$

donde:

V_c = Volumen calibrado (cm^3),

V_p = Volumen del polímero (cm^3),

Δp = Decaimiento de presión final (atm),

R^N = Volumen que ocupa una mol de gas en condición estándar (22415 cm^3 (STP)/mol),

R = Constante universal de los gases ideales ($82.0578 \text{ cm}^3 \text{ atm/g-mol K}$),

T = Temperatura (K).

Para la determinación del coeficiente de solubilidad del etano y metano en policloropreno se utiliza la ley de Henry:

$$S = \frac{C}{p} \quad (2.3)$$

donde p es la presión de vapor del penetrante y C es la concentración de equilibrio.

2.5.2 Coeficientes de Permeabilidad de los Gases a Volumen Constante

La medición del coeficiente de permeabilidad se basó en el principio que indica que las moléculas de un gas perméan a través de una membrana polimérica desde la sección de alta presión (aguas arriba) hacia un volumen calibrado (constante) en la sección de baja presión (aguas abajo) (Fig. 2.8).

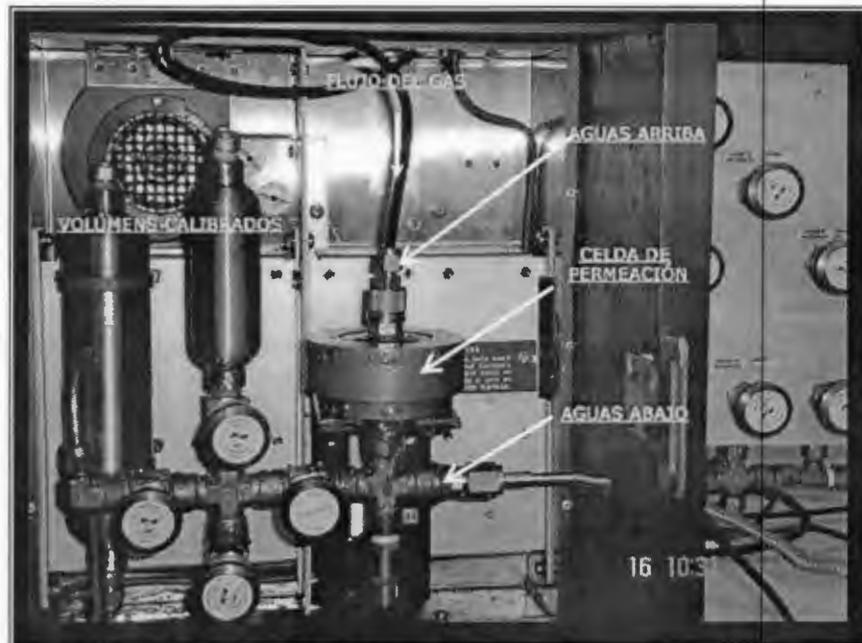


Figura 2.8 Celda de permeación de gases a volumen constante.

Se observará un incremento de la presión con el tiempo en la sección de aguas abajo, bajo condiciones donde la diferencia de presión entre las secciones de aguas arriba y aguas abajo permanece constante.

A través de la primera ley de Fick (Ec. 1.1) y la ley de los gases ideales se llega a la ecuación que permite determinar experimentalmente el coeficiente de permeabilidad (P):

$$P = \frac{V_c \cdot L \cdot R^N}{A \cdot R \cdot T \cdot (p_1 - p_2)} \cdot \left[\frac{dp}{dt} \right] \quad (2.4)$$

donde:

- L = espesor de la película de polímero (cm),
- A = área de la membrana (cm²),
- dp/dt = pendiente en estado estacionario (cmHg /s),
- p_1, p_2 = presión aguas arriba, aguas abajo respectivamente (cmHg).

El flujo de un gas a través de una membrana varía con el tiempo y se relaciona con la presión del gas permeado, mediante el comportamiento mostrado en la fig. 2.9. Las permeabilidades fueron medidas introduciendo el gas en la sección de aguas arriba y midiendo el incremento de la presión en el lado de aguas abajo a intervalos de tiempo definidos (3 segundos) [15]. De acuerdo a la ecuación de permeabilidad, se obtiene una pendiente $\Delta p/\Delta t$ que no cambia con el tiempo en el estado estacionario de la curva de presión en función del tiempo.

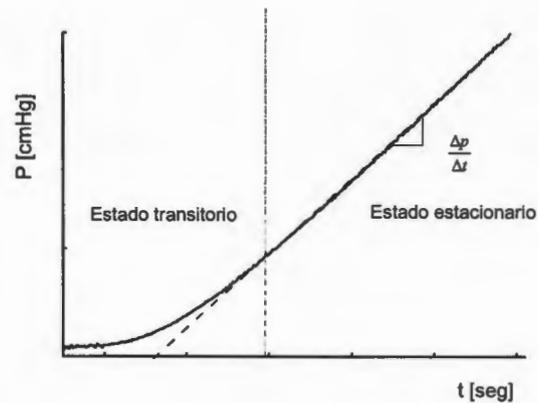


Figura 2.9 Comportamiento del flujo expresado a través de la presión en la prueba de permeación.

La determinación de las propiedades de transporte de gases puros, se realizaron en una cámara de permeación a volumen constante (figura 2.8). Se obtuvieron las mediciones del etano y metano por separado en las películas N671A y N842A, a cuatro diferentes presiones (2, 6, 10 y 15 atmósferas) y a una temperatura constante de 35°C.

Se utilizaron películas con un intervalo de espesores entre 0,13-0,15 mm; el área efectiva de permeación de la membrana es de 0.152 cm².

2.5.3 Coeficientes de Difusión

Los coeficientes de difusión del etano y metano se determinarán con los valores experimentales del coeficiente de permeabilidad (P) obtenido en la celda de permeación a volumen constante y el coeficiente de solubilidad obtenido en la prueba de absorción por decaimiento de la presión, según ecuación 1.5.

2.5.4 Coeficiente de Selectividad Ideal (α_{AB})

La permselectividad ideal de una mezcla de gases descrita por la ecuación 1.6, define la habilidad de una membrana para separar selectivamente dos gases puros.

Las pruebas de permeabilidad se realizan con los gases por separados; la razón de las permeabilidades de los gases indica la diferencia de permeación de un gas en comparación a otro. La permselectividad ideal de separación del etano del metano se calculará mediante la ecuación 1.6.

2.6 Diseño del Módulo en Espiral

El estudio de la separación de mezclas gaseosas a elevadas presiones no es viable mediante los equipos que se tiene disponible en el laboratorio de membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, debido a que en el caso de las celdas de permeación a volumen constante, la lectura máxima de la presión del permeado es de 1,3 atmósferas (1000 torr.). Por lo tanto se tomó la decisión de diseñar y construir un módulo en espiral para realizar el estudio mencionado anteriormente.

Los componentes del módulo en espiral son:

- Membrana Polimérica
- Espaciador
- Tricot
- Tubo colector
- Cámara interna
- O-ring (sello)
- Carcasa de Acero inoxidable.

La función de los separadores ó canales de alimentación es la de generar turbulencia y la de direccionar (90°) el gas hacia las membranas, una vez que el gas perméa a través de las membranas pasa a los canales colectores (Tricot) que transportan el gas al tubo colector perforado (Fig. 2.10). Los datos técnicos y figuras del espaciador DNB22 y el tejido Tricot NB63 proporcionados por APEX MILLS® se encuentran en el apéndice B.

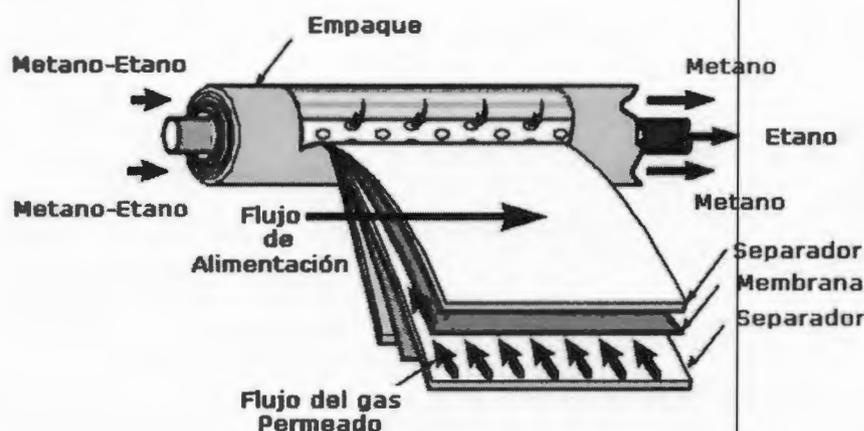


Figura 2.10 Módulo en espiral.

El ensamble de los componentes del módulo en espiral se realiza de la siguiente manera: Se doblan las membranas poliméricas alrededor del espaciador, con el fin de mantener el doblado formado se adhiere el borde exterior con resina epóxica. Una vez que se tienen cuatro de las estructuras antes formadas se continúa con el ensamble alrededor del tubo colector.

Utilizando un extremo del tejido Tricot se envuelve completamente al tubo colector de manera que permanece libre el otro extremo a partir del cual se acoplan las cuatro estructuras sandwich formadas con anterioridad. Se debe intercalar el tejido Tricot entre las membranas poliméricas para que se pueda direccionar el permeado hacia el tubo colector.

Para prevenir la entrada de la mezcla gaseosa a través de los bordes laterales del tejido tricot, éstos son adheridos a los bordes de las membranas por medio de una banda adhesiva.

La figura 2.11 es una vista de la sección transversal del ensamblado de los componentes internos del módulo en espiral, se puede apreciar gráficamente la disposición de las membranas y los tejidos alrededor del tubo colector.

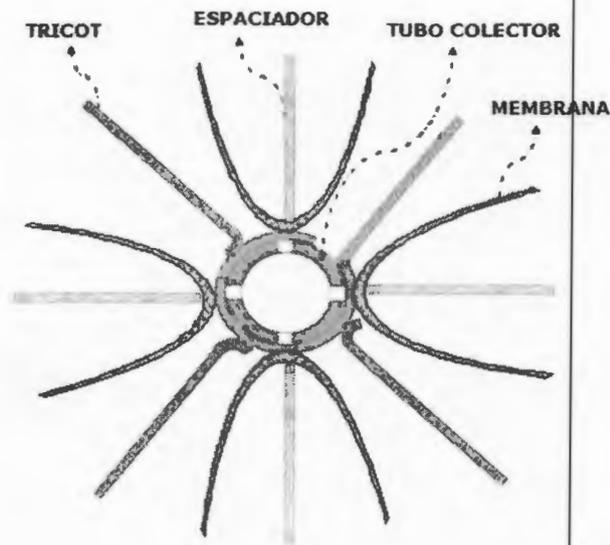


Figura 2.11 Sección transversal del ensamblado de la membrana.

El doblado en sentido de las manecillas del reloj de los componentes internos del módulo mostrado en la figura 2.11 resulta una sección transversal en espiral, a lo que debe su nombre el equipo. El sistema embobinado se inserta en una cámara de acero inoxidable la que se encuentra acoplada a una carcasa externa (Fig. 2.12) mediante un sello de hule (O-ring) que separa la alimentación de la mezcla ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$) del permeado (C_2H_6) y el residuo (CH_4).



Figura 2.12 Carcasa del módulo en espiral.

2.7 Determinación de la Eficiencia de Separación Binaria Etano/Metano

Debido a que los gases en la naturaleza se encuentran invariablemente mezclados resulta importante estudiar su separación incluyendo la interacción que existe entre ellos (efecto de acoplamiento). Por esta razón basándonos en la composición del gas natural de la tabla I, se estudió la separación de la mezcla siguiente: 90% de metano y 10% de etano (% en volumen).

La separación de la mezcla binaria etano/metano se obtiene mediante el sistema que se encuentra sumergido en agua mostrado en la figura 2.13. Las pruebas para determinar la eficiencia de separación de los gases mezclados se obtuvieron utilizando cuatro presiones de alimentación (5, 10, 15 y 20 atmósferas).

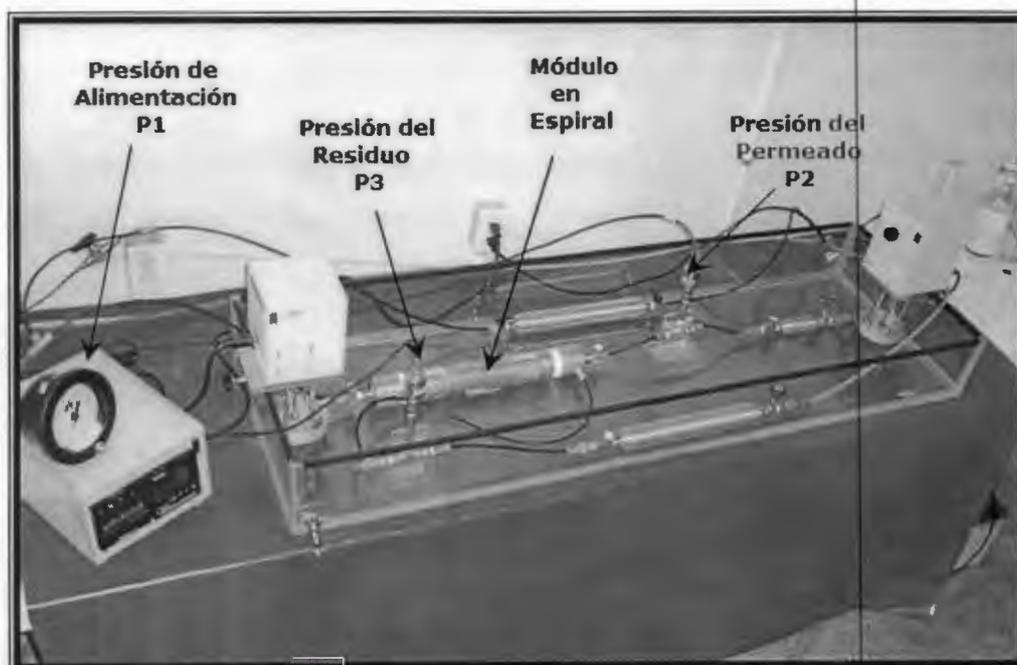


Figura 2.13 Sistema de separación de la mezcla binaria etano/metano.

El procedimiento utilizado en las pruebas de permeación en el módulo en espiral se describe a continuación.

Inicialmente se evacuó el aire y/o contaminantes existentes en los contenedores y conexiones del sistema mediante vacío durante una hora. Una vez que la temperatura del sistema se estabiliza a 35°C, la prueba se inicia a través del llenado del tanque de alimentación a la presión deseada (P_1).

Abriendo la válvula de entrada al módulo en espiral las presiones P_2 y P_3 de los tanques de permeado (C_2H_6) y residuo (CH_4) respectivamente registrarán un aumento de presión, al contrario de la presión de alimentación P_1 que tiende a reducirse debido a la caída de la presión a lo largo del modulo en espiral.

El término de la prueba estará delimitado por la presión del permeado (P_2) y la presión de alimentación (P_1). Al mismo tiempo que la presión de permeado alcance una presión estable máxima, la presión de alimentación bajará notablemente hasta llegar a estabilizarse a una presión mínima, en ese instante se cierran las válvulas de entrada a los cilindros de permeado y residuo.

Las muestras del permeado y residuo (concentrado) obtenidas se llevan a un cromatógrafo de gases para determinar la concentración de los gases presentes y así determinar la eficiencia de separación binaria del módulo en espiral.

2.8 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases es una técnica de análisis químico que utiliza una columna cromatográfica para separar complejos químicos (elusión). La muestra inyectada se volatiliza antes de pasar a través de la columna con la ayuda del flujo de una fase inerte (N_2). A diferencia de otros tipos de cromatografías, la fase inerte no interacciona con las moléculas del analito ó muestra; su única función es la de transportar a la muestra a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases (CG): la cromatografía gas-sólido (CGS) y la cromatografía gas-líquido (CGL), siendo esta ultima la mas utilizada debido a que su fase estacionaria son moléculas en estado líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte.

Los componentes de un cromatógrafo de gases son: sistema de Inyección de la muestra, columna, gas portador, horno y detector. El detector utilizado para compuestos de hidrocarburos es el detector de ionización de flama (DFI) alimentada por un flujo constante de hidrógeno (H_2). El hidrógeno al quemarse tiene la característica de no generar iones por lo que al pasar un compuesto orgánico a través de la flama este genera iones los cuales incrementan la conductividad eléctrica.

Para la detección de los compuestos de hidrocarburos en el cromatógrafo de gases se utilizaron las siguientes condiciones: la presión de entrada de la muestra fue de media atmósfera (8 Psi), la temperatura del sistema de inyección y detección permaneció constante a $200^{\circ}C$, la temperatura del horno se incrementó a $70^{\circ}C$ y la cantidad de muestra inyectada fue $6 \mu l$.

Las pruebas de cromatografía de gases se realizaron en los laboratorios del departamento de Bioquímica del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY) para lo cual se utilizó el cromatógrafo de gases Hewlett Packard-5890 serie II con una columna de separación J&W Scientific GS-Q (Fig. 2.14).



Figura 2.14 Cromatógrafo de gases.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Mecánico Dinámico de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A

La figura 3.1 muestra los resultados obtenidos del análisis mecánico dinámico de la membrana de policloropreno 671A.

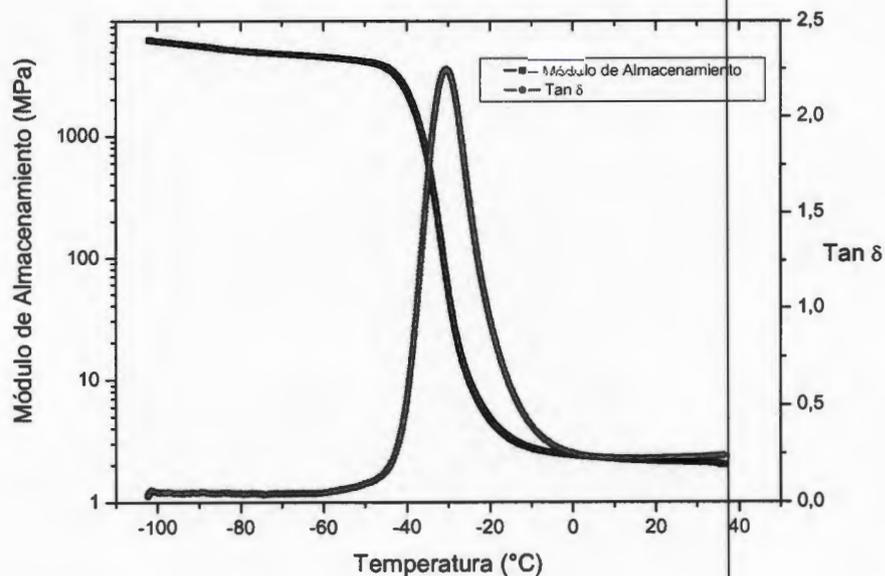


Figura 3.1 Módulo de almacenamiento y tan δ del policloropreno 671A en función a la temperatura (isócrona).

En la región donde la curva del módulo de almacenamiento presenta una caída debida a la pérdida de rigidez del material, la curva $\tan \delta$ exhibe un máximo, esta zona es llamada región de transición α ; el material cambia de un estado vítreo (rígido) a uno estado elastomérico (suave). Es posible observar en la figura 3.1 que la transición principal inicia a una temperatura de -40°C , esta temperatura representa la transición principal debido a que el material pasa de ser un sólido vítreo rígido con un módulo elástico alto a un hule con un módulo elástico bajo y se le relaciona con los mismo procesos que dan lugar a la temperatura de transición vítrea (T_g) del policloropreno 671A. La figura 3.1 también muestra que la $\tan \delta$ en función de la temperatura, presenta un máximo a -30°C .

Se han reportado [20] resultados obtenidos en pruebas mecánico dinámicas realizadas a policloropreno virgen, donde se presentan comportamientos similares a los de la figura 3.1 para el caso del isómero de policloropreno tipo "*trans*". En el caso del isómero de policloropreno tipo "*cis*" se presenta la transición principal a una temperatura de -20°C . Por lo tanto el policloropreno 671A presenta principalmente una estructura isomérica "*trans*".

La figura 3.2 exhibe el módulo de almacenamiento y la $\tan \delta$ de la membrana de policloropreno 842A.

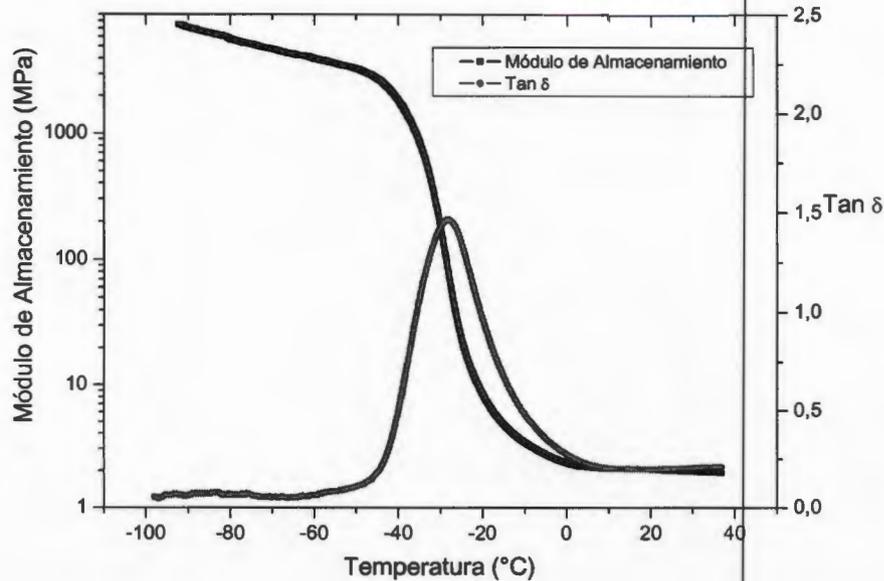


Figura 3.2 Módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ del policloropreno 842A en función a la temperatura.

En la figura 3.2 es posible observar que el neopreno 842A al igual que en el caso anterior tiene una transición α a -37°C . Así mismo, también exterioriza que la $\tan \delta$ en función de la temperatura presenta un máximo a -25°C , por lo que se infiere que presenta una estructura tipo “*trans*” para el cloropreno 842A [20].

La temperatura a la cual se presenta la transición principal es ligeramente mayor en el caso del policloropreno 842A, debido a la presencia de una mayor cantidad de uniones o nodos entre las cadenas a las que se adjudican una mayor rigidez en comparación a la membrana N671A, por lo tanto esta última presenta un nivel de preentrecruzado menor.

La temperatura de trabajo en el cual se realizó la separación de los gases fue de 35°C, por tal razón es importante conocer y/o comparar la rigidez de ambos polímeros a esa temperatura.

La figura 3.3 presenta las curvas del módulo de almacenamiento de las membranas de policloropreno 671A y 842A en el intervalo de la temperatura de trabajo.

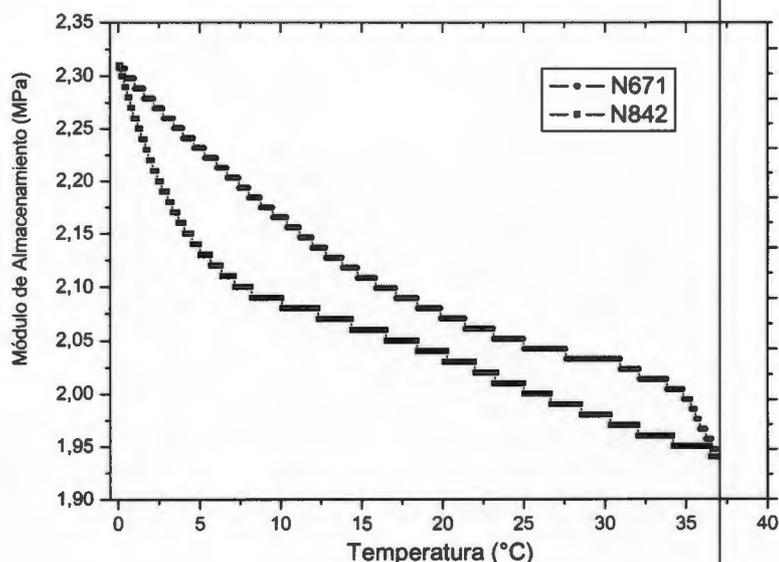


Figura 3.3 Módulos de almacenamiento del policloropreno 671A y 842A en función a una temperatura entre 0°C y 40°C.

La membrana N671A presenta un módulo de almacenamiento ligeramente mayor (2 MPa) que la membrana N842A (1,95 MPa) a la temperatura de 35°C. Sin embargo, a la temperatura de 37°C ambos módulos de almacenamiento presentan el mismo valor. El modulo de almacenamiento de las antes mencionadas membranas varía en función al grado de entrecruzamiento que presentan el policloropreno 671A y 842A.

Dentro de la familia de los elastómeros, el isopreno y el cloropreno son los que tienen mayor tendencia a cristalizarse bajo un esfuerzo determinado [20], lo cual puede resultar benéfico para aplicaciones de ingeniería, por su mayor resistencia a la fractura y a la fatiga.

3.2 Análisis Termogravimétrico de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A

A través del análisis termogravimétrico se cuantifica la pérdida de peso de los policloroprenos 671A (Fig. 3.4) y 842A (Fig. 3.5) en función a la temperatura, y bajo condiciones controladas.

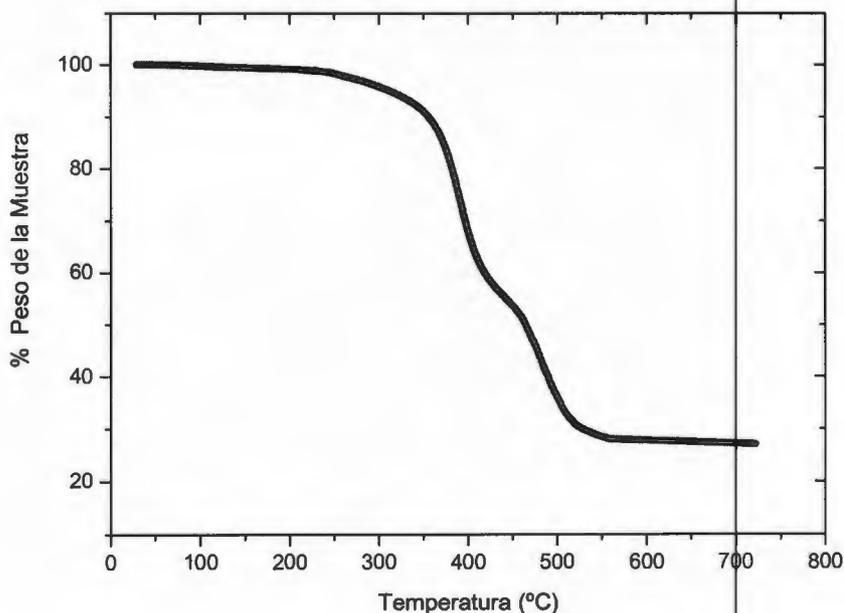


Figura 3.4 Termograma mostrando la descomposición de la membrana N671A.

La descomposición del policloropreno 671A, ocurre a una temperatura mayor a 350°C con una pérdida de masa aproximada de 42% y en el caso del policloropreno 842A la descomposición se inicia a la temperatura de 347°C con una pérdida de masa aproximada de 40% (tabla 3.1).

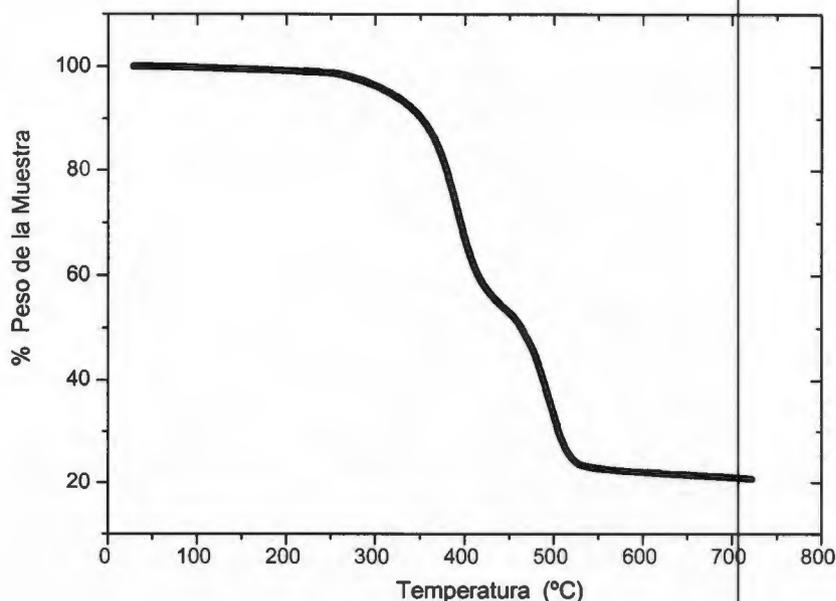


Figura 3.5 Termogrrama mostrando la descomposición de la membrana N842A.

Varios investigadores [23, 24, 25] han estudiado la descomposición térmica del policloropreno. Las dos pendientes características presentadas en las figuras 3.4 y 3.5 fueron reportadas por Haines [22].

La primer caída en el peso porcentual, presente en ambos polímeros se atribuye a la pérdida en forma gaseosa del cloruro de hidrogeno (HCl), sustancia inhibidora de la inflamabilidad en los polímeros clorados [25]. Como consecuencia de la perdida de cloro (40%) y la tendencia a formar estructuras entrecruzadas, el neopreno tiene menor tendencia a quemarse en comparación a otros elastómeros. La superioridad de resistencia a la flama hace del policloropreno un material para aplicaciones que demandan baja inflamabilidad.

La segunda pendiente descendente se localiza a 460°C y a 470°C para el Policloropreno 671A y 842A respectivamente. En el último caso la descomposición es de 36%.

La descomposición en la segunda pendiente se atribuye a la separación de los enlaces dobles (614 KJ/mol) presentes en la cadena principal del policloropreno, a los que se atribuye la estabilidad térmica. De acuerdo con lo reportado [26], el policloropreno presenta una exoterma a la temperatura aproximada de 400°C atribuida a la carbonización de sus cadenas poliméricas entrecruzadas.

En la tabla 3.1 se puede observar un resumen de los resultados de las pruebas de termogravimetría.

Tabla 3.1 Temperaturas de descomposición y estabilidad térmica del policloropreno 671A y 842A.

Membrana	Pendiente Descendente	Temperatura (°C)	Perdida de Peso (% p/p)
Policloropreno 671A	1 ^{er}	355	42
	2 ^{da}	460	31
Policloropreno 842A	1 ^{er}	347	40
	2 ^{da}	470	36

Adicionalmente, Hildo y Casey [27] reportaron que los elastómeros clorados tienen una mayor tendencia a carbonizarse que los siguientes elastómeros: isopreno, estireno-butadieno, nitrilo-butadieno y etileno-propileno-dieno.

Pruebas realizadas al policloropreno virgen [27] manifestaron un incremento de la temperatura de descomposición inicial conforme se aumenta la velocidad de calentamiento.

A diferencia de los demás elastómeros, la vulcanización del neopreno no se lleva a cabo mediante enlaces o uniones a base de sulfuro. Debido a que el cloro es un elemento reactivo en la estructura del cloropreno, este genera uniones en presencia del oxígeno con los átomos de cloro de las cadenas vecinas [27].

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las Membranas de Policloropreno 671A y 842A

Las figuras 3.6 y 3.7 muestran los resultados del análisis por microscopía electrónica de barrido de las membranas poliméricas del policloropreno 671A.

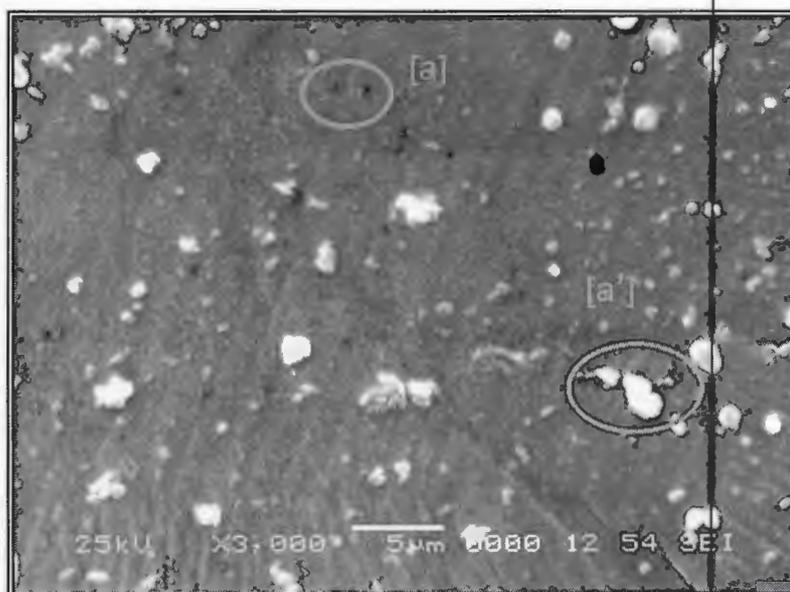


Figura 3.6 Imagen superficial de la membrana N671A.

Es posible observar en la superficie de la membrana (Fig. 3.6) la presencia de polvo [a]. Ante la imposibilidad de realizar la coalescencia de las membranas en un ambiente confinado debido a sus dimensiones (450 mm de largo, 250 mm de ancho y 0,18 mm de espesor) no fue viable evadir este inconveniente y de esa manera reducir las imperfecciones debidas al polvo.

La presencia de imperfecciones de tonalidad oscura [a], podría ser un indicio de oclusiones o aire atrapado en la estructura del polímero, lo que se confirmará posteriormente.

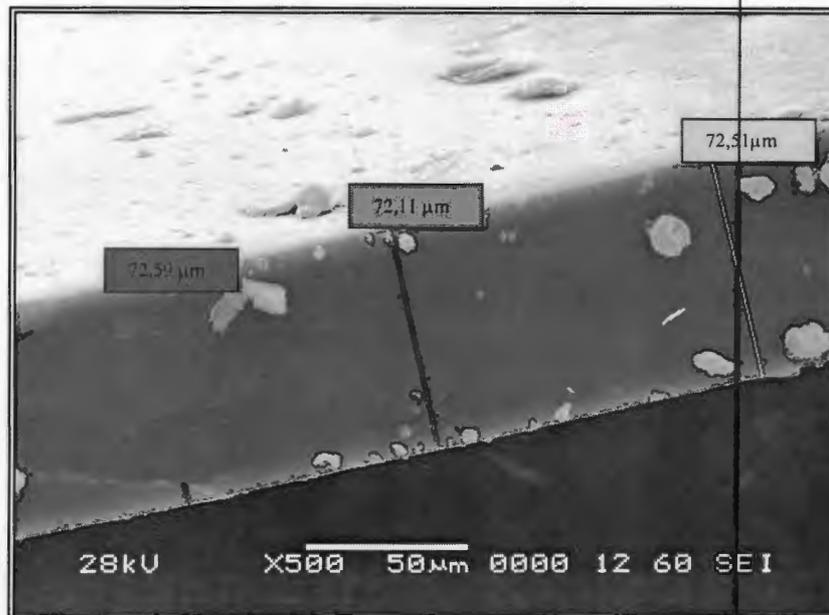


Figura 3.7 Imagen de la sección transversal de la membrana N671A.

Debido a que el instrumento utilizado en la medición del espesor de las membranas elastoméricas N671A y N842A realiza una determinada presión sobre ambas caras de la membrana, fue necesario respaldar la medición del espesor de las muestras mediante microscopía electrónica; se obtuvo un espesor promedio de 72,05 micras en comparación a 70 micras medidas con el instrumento antes mencionado.

La presencia de polvo en la superficie de la sección transversal de la membrana se confirma mediante la figura 3.7.

Las figuras 3.8 y 3.9 muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las membranas poliméricas del policloropreno 842A.

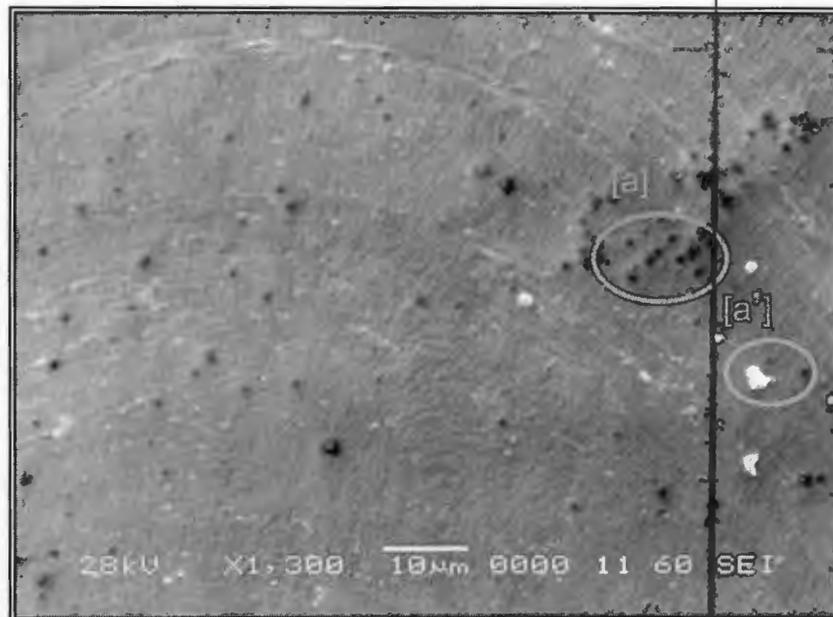


Figura 3.8 Imagen superficial de la membrana N842A.

Se confirma mediante la figura 3.8 la presencia de oclusiones en la superficie de ambas membranas, encontrándose en mayor cantidad en la membrana N842A.

La imagen de la sección transversal de la membrana de policloropreno 842A (Fig. 3.9), respalda la afirmación de la existencia de las oclusiones [a] las que se denotan como imperfecciones aisladas en un sistema polimérico denso y homogéneo. Si bien las oclusiones son imperfecciones que reducen la selectividad de las membranas N671A y N842A, las imágenes de las secciones transversales

de ambas membranas no presentan poros o caminos libres para el transporte de las moléculas de los gases a separar.

Debido a que en ambos casos se utilizó la misma técnica de obtención de las membranas y que la presencia de oclusiones es mayor para la membrana N842A, se concluye que esta última tiende a retener más aire dentro de su estructura en comparación a la membrana N671A durante la etapa de coalescencia de la suspensión. Este fenómeno se debe al mayor contenido de agua (50%) que tiene la suspensión de policloropreno 842A, ya que en la etapa de eliminación ó evaporación del agua quedan atrapadas pequeñas burbujas de aire dentro del polímero.



Figura 3.9 Imagen de la sección transversal de la membrana N842A.

El espesor promedio obtenido en las membranas de policloropreno 842A a través de la MEB fue de 98,62 micras, en comparación a 93 micras obtenidas utilizando del instrumento de medición de espesor Mitutoyo Corp., Japón (modelo # CD-6"CS) con una precisión de $\pm 1 \mu\text{m}$.

3.4 Determinación de la Densidad

Se determinó la densidad del policloropreno 671 y 842 mediante la balanza hidrostática. Las densidades promedios calculadas a 28,5°C se presentan en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Densidad del policloropreno 671A y del 842A.

Membrana	Densidad [g/cm ³]
671A	1,223
842A	1,217

La densidad específica a 25°C reportada en la hoja técnica (tabla 2.1) de ambos polímeros es de 1,23 g/cm³. La emulsión del policloropreno 671A presenta una densidad ligeramente mayor a la del policloropreno 842A debido a que el Neopreno 671A contiene mayor porcentaje en peso de polímero en la emulsión.

3.5 Cálculo del Coeficiente de Solubilidad del Etano y Metano

Para la determinación de la solubilidad de los gases puros en policloropreno se utilizó el método de absorción del gas por decaimiento de la presión con la configuración de dos volúmenes calibrados.

Las isothermas de absorción permiten apreciar el grado de afinidad que existe entre el policloropreno y un gas en específico; una mayor concentración (mayor pendiente) de un determinado gas indica una mayor afinidad con el policloropreno con respecto a otro gas. Las isothermas de absorción para el metano y etano obtenidas mediante el método de absorción y la ecuación 2.2 se exteriorizan en la figura 3.10.

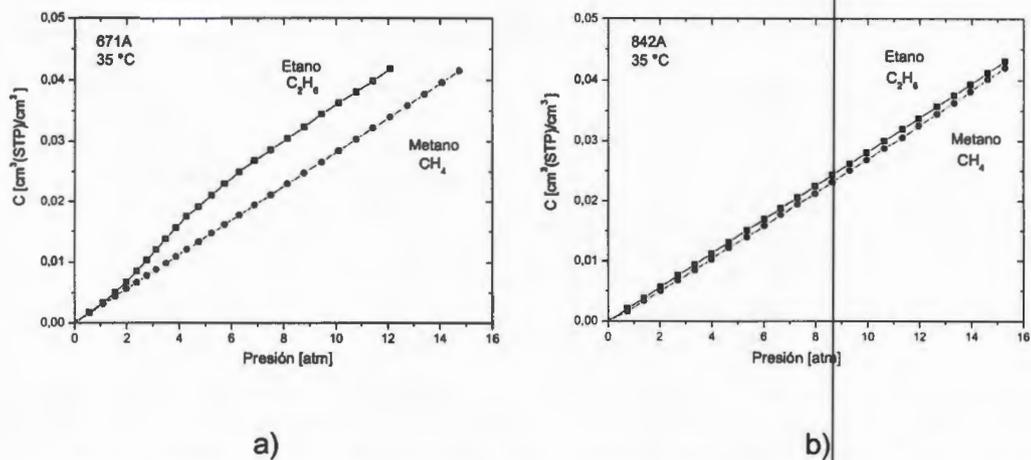


Figura 3.10 Isotermas de absorción del metano y etano en policloropreno a) 671A y b) 842A a 35°C.

Las pendientes de las curvas de concentración en función a la presión están directamente relacionadas a la capacidad de absorción del gas con el que se encuentran en contacto las membranas a base de policloropreno. Es posible apreciar en la figura 3.10 que en ambos casos la concentración absorbida por el policloropreno al aumentar la presión del etano es mayor que la del metano. En la membrana N671A se observa una mayor diferencia entre las concentraciones absorbidas de etano y metano en comparación a la de la membrana N842A. La concentración del etano en la película N671A a bajas presiones es similar a la concentración del metano, pero a partir de una presión de dos atmósferas la concentración del etano se incrementa más que la del metano. Por otro lado, las concentraciones de etano y metano en la membrana N842A no presentan diferencias significativas.

Mediante las isothermas de absorción y la ecuación 2.3 se puede obtener los valores de los coeficientes de solubilidades del etano y metano en las membranas de policloropreno 671A y 842A (tabla 3.3).

Tabla 3.3 Coeficiente de solubilidad y selectividad debida a la solubilidad para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A a 35°C.

policloropreno	S		S _A /S _B
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ /CH ₄
671A	7,1	21,4	3
842A	2,75	4,9	1,8

S tiene unidades de 10^{-3} [cm³ (STP)/cm³ atm].

Los resultados indican que el coeficiente de solubilidad es mayor en el neopreno 671A por un poco más del doble en el caso del metano y hasta 4 veces más en el caso del etano. La comparación de los coeficientes de solubilidad entre metano y etano indica que en todos los casos el coeficiente de solubilidad del etano es mayor que el del metano. Conforme a lo planteado en la hipótesis, la afinidad expresada a través del parámetro de solubilidad del etano en las membranas a base de policloropreno es mayor que en el caso del metano.

La diferencia entre el coeficiente de solubilidad del etano y metano en la membrana N671A es mayor que el encontrado en la membrana N842A bajo las mismas condiciones de prueba, esto indica que la primera presentaría una ventaja para la separación de etano del metano debido a una mayor selectividad por solubilidad.

3.6 Efecto de la Presión Sobre el Coeficiente de Permeabilidad

El efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad del etano y metano en policloropreno obtenido a través de la celda de permeabilidad a volumen constante se presenta en la figura 3.11. Esta figura presenta los coeficientes de permeabilidad de gases puros a 35°C para el policloropreno 671A y el 842A, como una función de la diferencia de presión aplicada en cada prueba.

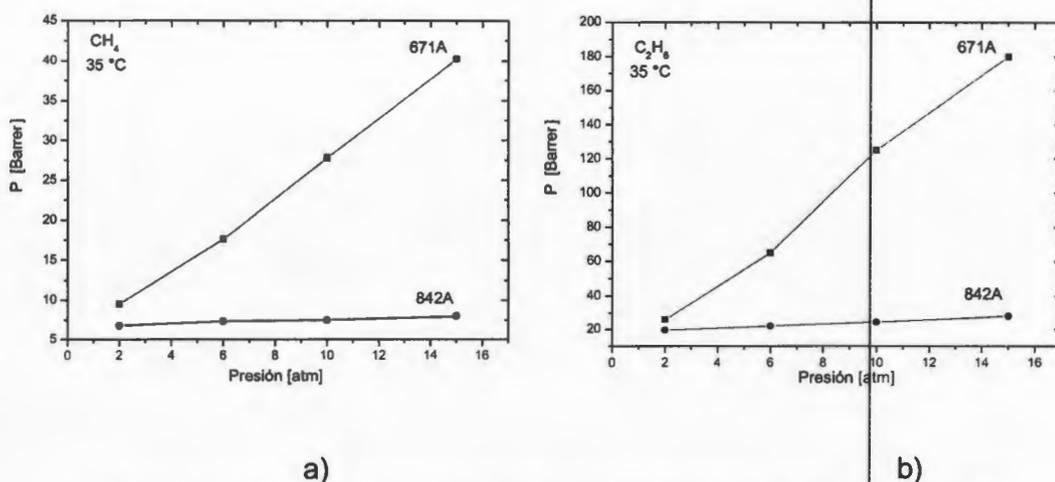


Figura 3.11 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad del policloropreno 671A y 842A para a) metano (CH₄) y b) etano (C₂H₆).

Conforme a lo esperado, la permeabilidad de vapores orgánicos en membranas elastoméricas se incrementa en función de la presión [11]. Dicho efecto se observa claramente en el caso de la permeabilidad de ambos gases en la membrana N671A (figura 3.11 a y b) donde el coeficiente de permeabilidad se incrementa de 4 a 6 veces conforme se aumenta la presión en un intervalo de 2 a 15 atmósferas. En el caso de la membrana preparada a partir de policloropreno 842A los resultados obtenidos indican que los coeficientes de permeabilidad (P) del etano y metano en la película N842A aumentan menos que la membrana N671A, indicando una baja dependencia de la presión.

Ninguna de las membranas de policloropreno exhibió el efecto de plastificación, identificado por un incremento abrupto en la permeabilidad conforme se incrementa la presión aplicada. La resistencia a la plastificación es una propiedad importante en membranas de separación de gases, particularmente en aplicaciones industriales, ya que los polímeros plastificados exhiben una reducción de la selectividad.

La tabla 3.4 proporciona un resumen de los coeficientes de permeabilidad (P) y selectividad ideal (α) obtenidos a partir de la ecuación 2.4 y 1.6 respectivamente para las membranas de policloropreno 671A y 842A a 35°C y 10 atmósferas.

Tabla 3.4 Coeficiente de permeabilidad y selectividad ideal para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A a 35°C y 10 atmósferas.

policloropreno	P [barrer]		$\alpha_{AB}=P_A/P_B$
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ /CH ₄
671A	27,8	125	4,5
842A	7,5	24,5	3,3

1 Barrer = 10^{-10} [cm³ · (STP) cm] / [cm² · s · cmHg]

Los coeficientes de permeabilidad del etano en las membranas policloroprénicas 671A y 842A son mayores en comparación a las del metano. El análisis de los coeficientes de permeabilidad de la membrana N671A indica que el etano es casi 5 veces más permeable que el metano.

Se ha observado también que conforme los valores de los coeficientes de permeabilidad para las membranas N671A y N842A se incrementan, las selectividades ideales no decrecen. Este resultado no es consistente con la compensación que ocurre comúnmente entre permeabilidad y selectividad. Este efecto se atribuye a la influencia de la solubilidad de los gases en el coeficiente de permeabilidad.

El factor de selectividad ideal etano/metano (α_{EM}) de la membrana N671A obtenido en el presente estudio es mayor que los factores de selectividad ideales reportados hasta ahora en la literatura [7-10, 33, 34].

3.7 Coeficiente de Difusión Efectivo (D_{ef})

En la tabla 3.5 se presentan los coeficientes de difusión efectivos y la selectividad por difusión de acuerdo a la ecuación 1.5 que se obtuvieron para el Policloropreno 671A y 842A a 35°C y 10 atmósferas.

Tabla 3.5 Coeficiente de difusión y selectividad debida a la difusión para el policloropreno 671A y 842A a 35°C y 10 Atmósferas.

policloropreno	D_{ef}		D_A/D_B
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ /CH ₄
671A	3	4,4	1,5
842A	2,1	3,8	1,8

La D_{ef} tiene unidades de 10^{-5} [cm²/s]

Los factores que influyen en el coeficiente de difusión son: el tamaño de la molécula (diámetro cinético) que se difunde a través de la membrana y la movilidad de las cadenas poliméricas de la membrana. Un coeficiente de difusión elevado es resultado de la difusión de penetrantes de un diámetro cinético pequeño a través de cadenas poliméricas flexibles.

Por lo antes mencionado se esperaba que la difusión del metano sea mayor en comparación a la del etano debido a que tiene un diámetro cinético menor (tabla III), pero los resultados de difusividades de metano y etano en ambas membranas presentados en la tabla 3.5, indican que los coeficientes de difusión son mayores para el etano que para el metano. El hecho de que el coeficiente de difusión del etano sea mayor que el del metano se debe al efecto de afinidad termodinámica ó interacción polímero-penetrante.

Además, en la tabla 3.5 se observa que la selectividad por difusión de los gases es muy pequeña confirmando que la separación de etano del metano se atribuye al factor de solubilidad. Por esta razón el coeficiente de difusión en la separación de etano del metano mediante membranas de policloropreno no depende del tamaño del penetrante.

La tabla 3.5 muestra que los coeficientes de difusión para las membranas N842A son menores en comparación a los de la membrana N671A. Esta diferencia se le atribuye a la ligera diferencia de rigidez que presentan ambas membranas; los saltos difusivos de los penetrantes en la membrana N671A ocurren con mayor frecuencia debido a la mayor movilidad de las cadenas en las membranas preparadas a partir de este neopreno.

3.8 Determinación de la Eficiencia de Separación Binaria Etano/Metano Mediante Cromatografía de Gases

En función a los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades de transporte de las membranas de policloropreno 671A y 842A con los gases puros, se estimó conveniente estudiar el proceso de separación con la mezcla gaseosa etano/metano, montando cuatro membranas 671A en un arreglo de módulo en espiral.

La selección de la membrana 671A se debió a que presenta mayor dependencia a la presión y a una selectividad ideal etano/metano ($\alpha_{C_2H_6/CH_4}$) más elevada que la observada en la membrana preparada con policloropreno 842A.

Se realizó una prueba de cromatografía a la mezcla de gas (90% metano y 10% etano) para determinar los picos característicos del metano y el etano (Fig. 3.12).

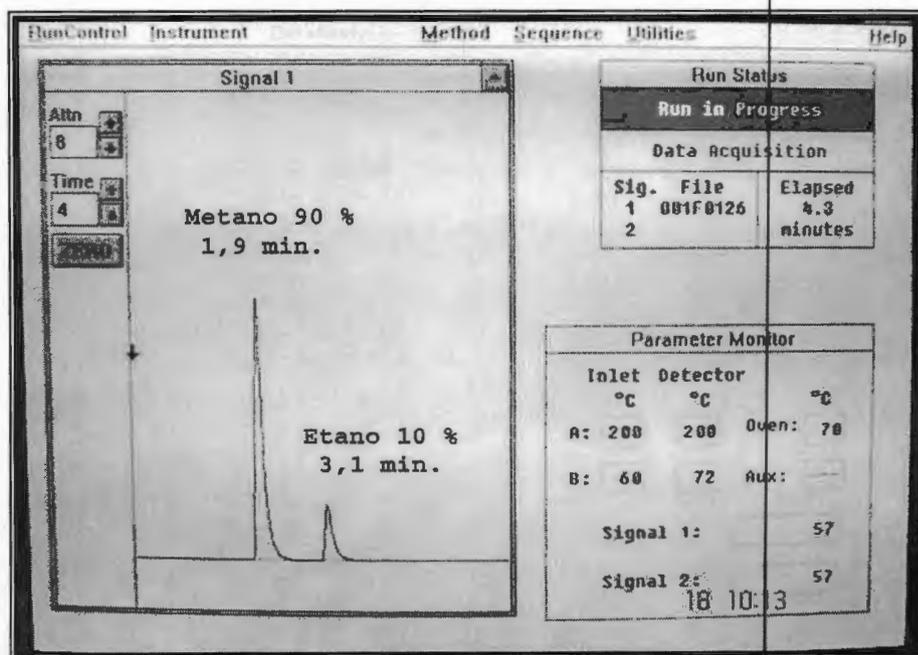


Figura 3.12 Cromatograma de la mezcla metano 90% (CH₄) y etano 10% (C₂H₆)

Los tiempos de retención del metano y etano son 1,9 y 3,1 minutos respectivamente. La bibliografía [35] respalda los tiempos de retención obtenidos mediante la cromatografía de gas-líquido cuando la fase móvil (gas acarreador inerte) es nitrógeno (N₂). Si el gas acarreador de la muestra es Helio (He) los picos característicos de los compuestos parafínicos se desplazan ligeramente hacia la izquierda debido a que la fase móvil puede tener una leve interacción con la fase estacionaria.

A través de la inyección de diferentes volúmenes (1 a 7 µl) de la mezcla binaria (90% metano y 10% etano) y con 5 replicas de cada muestra se obtuvo la curva de calibración de la concentración (% volumen) en función al área debajo de los picos de los gases metano y etano (Apéndice E).

Capítulo IV

CONCLUSIONES

Utilizando materiales novedosos en la separación de los componentes no condensables del gas natural y aunado a la aplicación de procesos modulares rentables y eficientes, se trata de insertar tecnologías nuevas en la industria de separación de gases. Con base a la afinidad termodinámica entre el etano y el policloropreno se presenta una alternativa factible y viable en la separación de etano del metano mediante membranas.

A través de las pruebas de análisis mecánico dinámico se observó que las membranas de policloropreno 671A y 842A presentan principalmente una estructura isomérica tipo "*trans*" y que la membrana N842A es ligeramente más rígida en comparación a la membrana 671A, esta última con una temperatura de transición alfa, T_{α} , de -40°C .

El inicio de la descomposición del policloropreno 671A se lleva a cabo a una temperatura mayor a 350°C y en el caso del policloropreno 842A la descomposición inicia a 347°C .

La prueba de microscopía electrónica de barrido de las membranas de policloropreno 671A y 842A confirmó la presencia de polvo, debido a la imposibilidad de realizar la coalescencia de las membranas en un ambiente confinado y libre de polvo.

Las membranas de policloropreno 671A presentaron una mejor consistencia y menor cantidad de imperfecciones en comparación a las películas de policloropreno N842A. La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) identificó la presencia de oclusiones aisladas en la estructura polimérica densa de ambas membranas. Mediante la MEB no se apreció la presencia de poros o la formación de caminos libres para el paso de las moléculas, lo que indica la formación de una membrana densa.

En vista de que en ambos polímeros se utilizó la misma técnica para la preparación de las membranas, se concluye que el policloropreno 842A tiende a retener más aire que el policloropreno 671A en la etapa de coalescencia de la suspensión, debido a su mayor contenido de agua.

Dentro del estudio de las propiedades de transporte de gases en las membranas de policloropreno, las isothermas de absorción permiten apreciar el grado de afinidad termodinámica que existe entre el policloropreno y ambos gases. En la membrana N671A se observa una mayor diferencia entre las pendientes de etano y metano en comparación a las mismas pendientes de la membrana N842A. Conforme a lo planteado en la hipótesis, la afinidad expresada a través del coeficiente de solubilidad del etano en las membranas a base de policloropreno es mayor que en el caso del metano.

Se demostró la dependencia con la presión de los coeficientes de permeabilidad de las membranas elastoméricas a base de policloropreno con ambos gases, siendo en mayor grado la dependencia con la presión de las membranas N671A.

El hecho que la membrana N671A sea mas permeable que la N842A se atribuye a la ligera diferencia de rigidez que presentan ambas membranas, debido a que la primera presenta una menor cantidad de entrecruzamientos en la estructura polimérica, el gas tiene mayor libertad para moverse y difundirse a través de la película (solución-difusión).

El análisis de los coeficientes de permeabilidad de la membrana N671A indica que el etano perméa casi 5 veces más que el metano. El factor de selectividad ideal etano/metano ($\alpha_{C_2H_6/CH_4}=4,5$) de la membrana N671A obtenido en el presente estudio es mayor que los factores de selectividad ideales reportados hasta ahora en la literatura [7-10, 33, 34]. Los resultados de solubilidad y difusividad confirman la hipótesis de que la separación etano/metano se logra a través de la selectividad por solubilidad.

La búsqueda de materiales poliméricos capaces de separar parafinas livianas reveló que el policloropreno presenta una mayor selectividad y permeabilidad en la separación de la mezcla gaseosa etano/metano, lo que plantea la posibilidad del análisis y estudio de un escenario favorable y atractivo de la aplicación de tecnologías de separación mediante membranas de policloropreno para separar hidrocarburos no licuables del gas natural.

Capítulo V

**RECOMENDACIONES PARA EL TRABAJO A FUTURO Y
VISIÓN DEL PROYECTO**

La búsqueda de la mejora y optimización del proceso de separación de etano del gas natural mediante membranas a base de policloropreno en sus diferentes etapas se basa en el planteamiento de las siguientes recomendaciones:

1. Aplicación y estudio de materias primas a base de policloropreno de diferentes grados, como por ejemplo el grado lineal o el modificado con sulfuro con el fin de poder comparar materiales que se comporten de diferente manera y presenten propiedades intrínsecas diferenciadas.
2. Obtención de las membranas mediante coalescencia de la suspensión en un ambiente confinado y libre de polvo.
3. Debido a que la tubería de polietileno de alta densidad resiste una presión máxima de 20 atmósferas, no hubo inconveniente en que las tapas del modulo en espiral (Fig. 3.4) diseñado en el presente proyecto se acoplen al cuerpo mediante un sistema de roscado (sello Loctite 592®). Es recomendable que en la aplicación de módulos en espiral con presiones de trabajo superiores a 30 atmósferas se utilice un sistema de acoplamiento mediante bridas con el fin de lograr mayor hermeticidad.
4. Conforme al estudio del proceso de separación modular de gases mediante membranas poliméricas; se debe utilizar de 4 a 8 módulos en espiral conectados en cascada, para que la aplicación a nivel industrial sea eficiente y atractiva económicamente.

La visión del proyecto es la de plantear una alternativa factible técnicamente y atractiva económicamente ante procesos de separación utilizados en la actualidad que presentan costes energéticos elevados, mantenimiento de piezas móviles y productos de desecho.

Toda tecnología nueva a ser utilizada a nivel industrial, sigue diferentes etapas de estudio para su aplicación debido al riesgo económico que implica. La fabricación e implementación de prototipos modulares de separación de gases mediante membranas se ha realizado con éxito en diferentes países (Canadá, USA, Qatar, etc.). Por lo tanto se recomienda el proseguir a las siguientes etapas, nivel banco y nivel piloto, para determinar los estudios de rentabilidad y capacidad para realizar la separación mediante módulos en espiral utilizando membranas de policloropreno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Enagas, Agenda Gas 2001. Enagas, Madrid, Noviembre del 2000, p.13.
2. Francis S. Manning y Richard Thomson, *Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas*, Penn Well Publishing Company, 1991.
3. Allan F. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Fl., 1991.
4. K. Ghosal and B. D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for Advanced Technologies*, 5:673-697, 1993.
5. W. J. Koros, editor, *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, 1990.
6. Marcel Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academia Publishers, London, 1991.
7. W. Koros, G. Fleming, S. Jordan, T. Kim, and H. Hoehn. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. *Progress in Polymer Science*, 13:339-401, 1988.
8. J. Schultz, K. V. Peineman, Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane, *Journal of Membrane Science*, 110:37-45, 1996.
9. M. Arruebo, J. Coronas, M. Mendez, J. Santa Maria, Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes, *Journal of Membrane Science*, 25: 275-286, 2001.
10. O.M. Ilinitch, G.L. Semin, M.V. Chertova and Zamarev, Novel polymeric membranes for separation of hydrocarbons, *Journal of membrane science*, 66: 1-8, 1992.
11. S. I. Semenova, Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal, *Journal of Membrane Science*, 231: 189-207, 2004.
12. "Process for Separating Higher Hydrocarbons from Natural or Produced Gas Streams" Kenneth G. Watler, United States Patents No. 4,857,078, 1987.

13. W. J. Koros and D. R. Paul, Design Considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay, *Journal of polymer science, Polymers Physics*, 14, 1903, 1976.
14. N. Muruganandam, W. J. Koros and D. R. Paul, Gas sorption and transport in substituted polycarbonates, *Journal of polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 25, 1999, 1987.
15. M. Aguilar-Vega and D.R. Paul, Gas properties of polyphenylene ethers, *Journal of Polymer science: Part B: Polymer physics*, 31: 1577-1589, 1993.
16. Runhong Qi and Michael A. Henson, Modeling of Spiral Wound Permeators for multicomponent gas separations, *American Chemical society*, 36, 2320-2331, 1997.
17. B.D. Bhide, S.A. Stern, Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas: I. Process configuration and optimization of operating conditions, *J. Membrane Sci.* 81 209–237, 1993.
18. B.D. Bhide, S.A. Stern, Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas: II. Effect of operating conditions, economic parameters, and membrane properties, *J. Membrane Sci.* 81 239–252, 1993.
19. "Process for Reforming Condensable Components from Gas Streams" Johannes G. Wijmans, United States Patents No. 5,089,033, 1991.
20. Nicholas P Chemirnoff, *Handbook of polymer Science and Technology*, Marcel Dekker INC, 1989.
21. Charlsey E. I., and Warrington S. B., editors, *Thermal Analysis Techniques and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Boca Ratón, 1992.
22. Peter Haines, editor, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, London, 2002.
23. Edwin L. Schafeerr, *Behavior Polymeric Materials in Fire*, Academic Press, N.Y., 1983.
24. K. Oplustil, Dupontchemical Bulletin SD-113, "Factors Affecting Flame Spread Rating of Neoprene", 1968.

-
25. I. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, N.Y., 1981.
 26. C. Tori, K. Hoshii, and S. Isshiki, *J. Soc. Rubber Industry Jpn. Chem. Abstr.*, 50; 1968.
 27. C. J. Hilado and C. J. Casey, *J. Fire Flammability*, Academic Press, NY, 1991.
 28. C. W. Stewart, R. L. Dawson and P. R. Jonson, *Rubber Chem. Technology*, 48:132, 1975.
 29. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley & Sons, Inc., 1993.
 30. V. Stannett, The Transport of Gases in Synthetic Polymeric Membranes- an Historic Perspective, *Journal of Membrane Science*, 3, 97, 1978.
 31. W. J. Koros and G. K. Fleming, Membrane-based Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 83, 1, 1993.
 32. K. Ghosal and B. D. Freeman, Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview, *Polymer for Advanced Technologies*, 5, 673, 1994.
 33. J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, 1968.
 34. Freeman, Beny D, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff relations in Polymeric gas separation Membranes, *Macromolecules*, vol. 32, 375-380, 1999.
 35. Robert Lee Grob, *Modern Practice of Gas Chromatography*, Jhon Wiley & Sons, New Jersey, 2004.

Apéndice A

Tabla A-1 Especificaciones técnicas de los gases usados en el proyecto para determinar coeficientes de solubilidad y permeabilidad en membranas de policloropreno.

Metano CH₄

Código	Grado	Especificaciones	Tipo de Cilindro	Contenido ft ³ /m ³
ME 3.7UH	3.7 Ultra Alta Pureza	99.97%	T	346/9.59
		O ₂ < 1 ppm	K	255/7.07
		H ₂ O < 1 ppm	Q	85/2.36
		N ₂ < 40 ppm		
		CO + CO ₂ < 10 ppm		
		H ₂ < 10 ppm		
		C _n H _m < 50 ppm		

Etano C₂H₆

Código	Grado	Especificaciones	Tipo de Cilindro	Contenido lb/Kg
ET 2.0	2 Ultra Alta Pureza	99.0%	k	32/14.5
		Etileno < 4000 ppm	Q	11/5.0
		Metano < 50 ppm	G	5/2.3
		Propano < 400 ppm		
		Propileno < 1000 ppm		
		C-3's < 1500 ppm		
		Sulfuro < 1 ppm		

**Mezcla Metano/Etano
CH₄-C₂H₆**

Código	Grado	Especificaciones	Tipo de Cilindro	Contenido lb/Kg
NG 0.85	ST	Metano = 90% Vol.	AS	64.93/29.45
		Etano = 10% Vol.	AQ	34.34/15.57
		Etileno < 5000 ppm	A3	13/5.9
		Propileno < 1000 ppm	k	32/14.5
		O ₂ , N ₂ , Varios < 1 ppm	Q	11/5.0
		H ₂ O < 1 ppm	G	5/2.3

Apéndice B

Tablas de los coeficientes de permeabilidad y difusión del policloropreno 671A y 842A a diferentes presiones y a 35°C.

Tabla B-1 Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal para el etano y metano en policloropreno 671A y 842A a diferentes presiones y a 35°C

Δp (atm)	Policloropreno	P_{CH_4}	$P_{C_2H_6}$	$\alpha_{AB} = P_{C_2H_6} / P_{CH_4}$
2	671A	9,5	26	2,74
	842A	6,73	19,6	2,9
6	671A	17,6	58,8	3,3
	842A	7,32	22	3
10	671A	27,8	125	4,5
	842A	7,5	24,5	3,3
15	671A	40,2	180	4,5
	842A	8	28,1	3,5

Coeficiente de Permeabilidad en Barrer = $10^{-10} [\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \text{cm}] / [\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$

Tabla B-2 Coeficientes de difusividad y selectividad debida a la difusividad para el policloropreno 671A y 842A a diferentes presiones y a 35°C.

Δp (atm)	Policloropreno	D_{CH_4}	$D_{C_2H_6}$	$D_{C_2H_6} / D_{CH_4}$
2	671A	0,9	0,92	1,02
	842A	1,8	3	1,6
6	671A	1,88	2	1,1
	842A	2	3,4	1,7
10	671A	2,98	4,4	1,48
	842A	2,1	3,8	1,8
15	671A	4,3	6,4	1,49
	842A	2,21	4,36	1,97

Los coeficientes de Difusión tienen unidades de $10^{-6} [cm^2/s]$

Apéndice C

Datos técnicos del espaciador y el tejido Tricot utilizados en el montaje del módulo en espiral (Apex Mills®).

Espaciador DNB22
Peso: 8.50 Oz/yd²
Material: 100% poliéster.

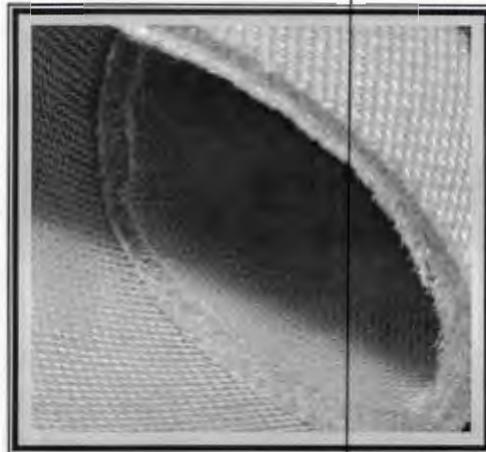


Figura C-1 Espaciador DNB22

Tejido Tricot NB63
Peso: 9.50 Oz/yd²
Material: 100% poliéster

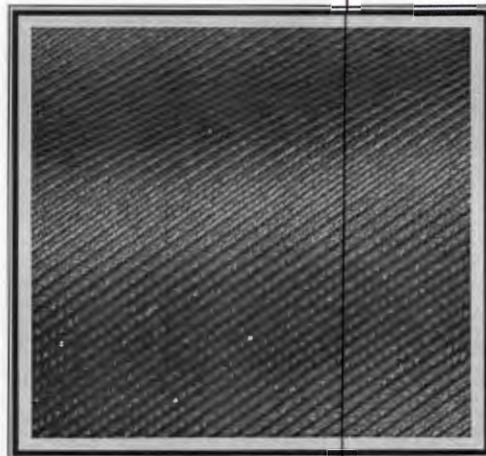


Figura C-2 Tejido Tricot NB63

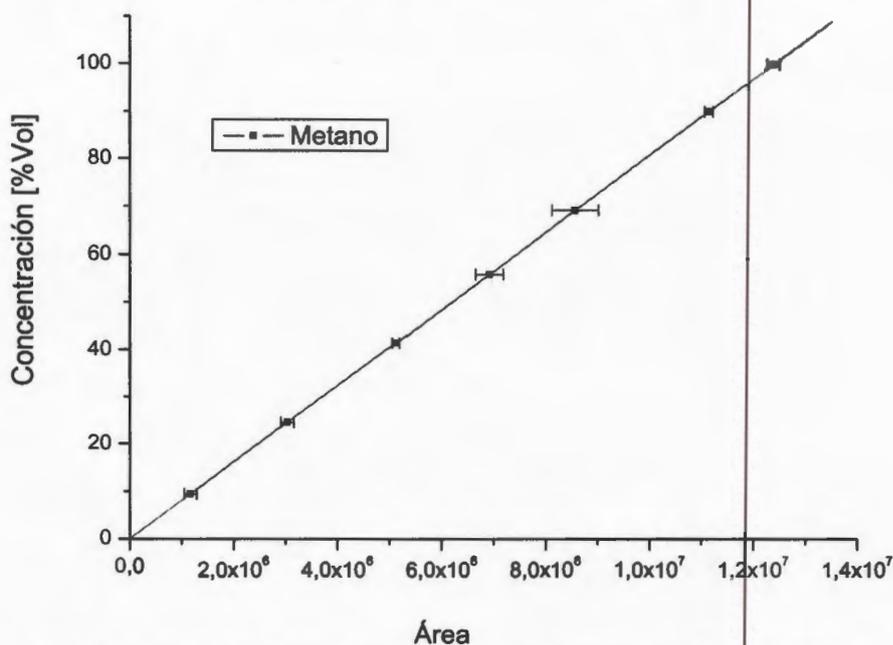
Apéndice D

Tabla D-1 Datos técnicos de la columna cromatográfica J&W Scientific GS-Q.

Longitud	30 [m]
Diámetro Interno	0,53 [mm]
Tipo	Capilar no polar
Material	Homopolímero de divinilbenceno
Temperatura Límite	250°C
Método ASTM	D2887, D3710, D5441, D5501

Apéndice E

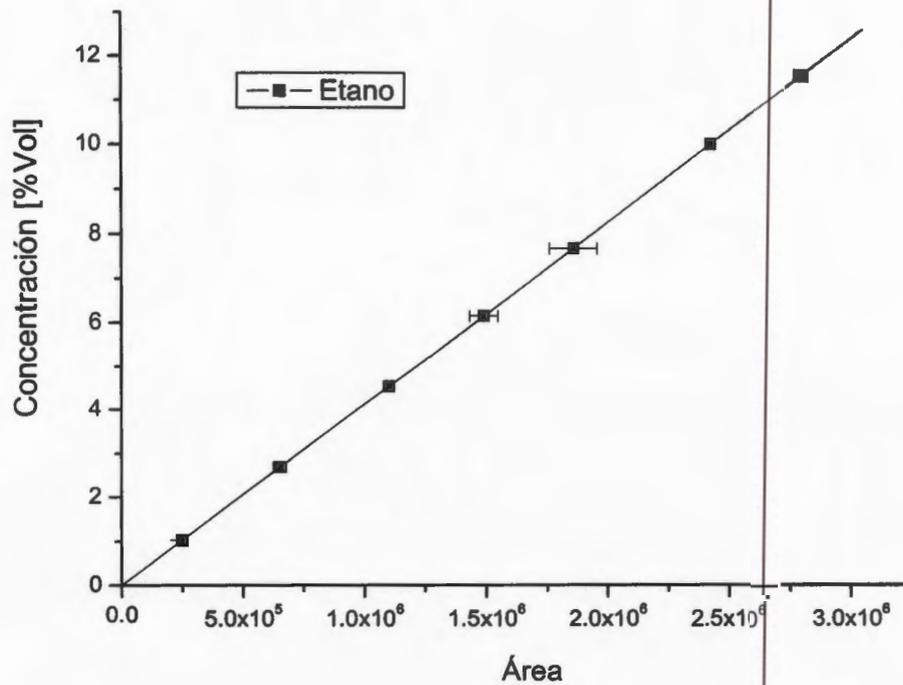
Curvas de calibración de la concentración (%volumen) del metano y etano obtenidas en la prueba de cromatografía de gases.



Regresión Lineal para Determinar la Concentración del Metano:

$$Y = A + B * X$$

Parámetro	Valor	Error	
A	8,26284E-9	8,00532E-9	
B	8,07018E-6	1,01402E-15	
R	SD	N	P
1	1,02405E-8	7	<0.0001

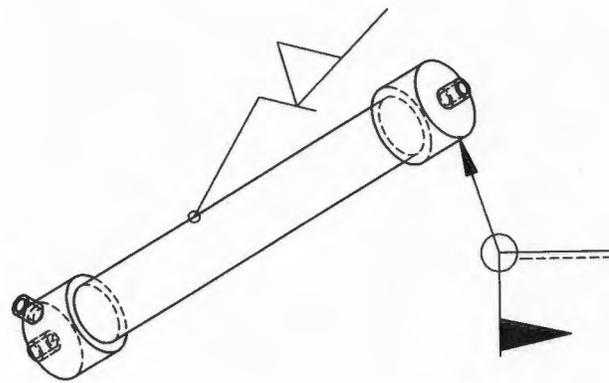
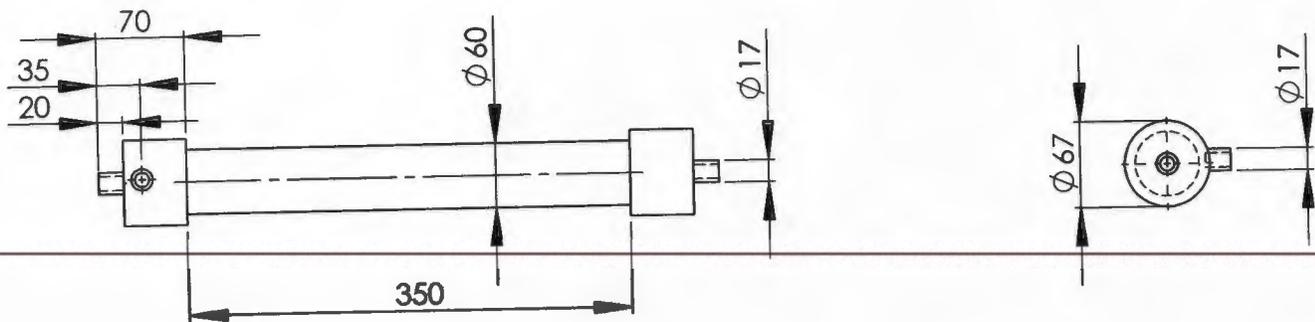


Regresión Lineal para Determinar la Concentración del Etano:

$$Y = A + B * X$$

Parámetro	Valor	Error
A	3,67658E-10	3,76353E-10
B	4,12561E-6	2,16927E-16

R	SD	N	P
1	4,90186E-10	7	<0.0001



		UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:		NAME	DATE			
		DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS	DRAWN	ALVARO	25/02/07	TITLE:		
		TOLERANCES:	CHECKED			MODULO EN ESPIRAL		
		FRACTIONAL ±	ENG APPR.					
		ANGULAR: MACH ± BEND ±	MFG APPR.					
		TWO PLACE DECIMAL ±	Q.A.			SIZE	DWG. NO.	REV
		THREE PLACE DECIMAL ±	COMMENTS:			A4	1	
		INTERPRET GEOMETRIC TOLERANCING PER:				SCALE: 1:5	WEIGHT: 24 kg	SHEET 1 OF 1
		MATERIAL						
		Acero Inoxidable						
		FINISH						
NEXT ASSY	USED ON							
APPLICATION: GAS SEPARATION		DO NOT SCALE DRAWING						

5

4

3

2

1