

Propiedades Mecánicas y Modelado de Membranas Híbridas Poliméricas para Separar la Mezcla de los Gases CH₄, N₂ y CO₂

P. Quechulpa-Pérez^{1,*}, J. F. Pérez-Robles¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, C.P. 76230, Libramiento Norponiente No.2000. Frac. Real de Juriquilla Querétaro, Qro., México.

*Tel: +52 (442) 2 11 99 00, mail: martin.pompeyo@hotmail.com

ABSTRACT

En la generación de mezcla de gases provenientes de procesos de fermentación o biodigestión y procesos industriales, se generan gases indeseables que afectan el proceso, los cuales necesitan ser eliminados o purificados. Y para lograrlo, en esta investigación, se muestran las propiedades mecánicas y el modelado a partir de la difusión de los gases puros CH₄, N₂, y CO₂, a través de membranas híbridas poliméricas. Las membranas, fueron fabricadas a través del proceso sol-gel, usando el solvente metanol a tres diferentes composiciones, 75%, 65% y 50% de polímero (resina PVAc) y sílice coloidal (SiO₂), a cuatro tratamientos térmicos; temperatura ambiente (25°C), a 40°C, a 60°C y a 80°C durante 15 horas. Además se presenta el diseño del equipo de difusión usado.

Dentro de los resultados de las pruebas mecánicas podemos decir, que a mayor contenido de resina la membrana es mas elástica y menos dura, por lo consiguiente, si se baja el contenido de resina disminuye su elasticidad y aumenta su dureza y fragilidad. Para fines de separación de gases, la membrana fabricada al 65% PVAc es la que proporciona las mejores características de esfuerzo de tensión, elasticidad y dureza media, a presiones de difusión de 30 PSI (2.0684 Bar). A partir de estos resultados, se diseñó un modelo para estudiar la separación de los gases y el comportamiento de la membrana; se estableció que la selectividad de dos gases está en función de la composición de la resina y sílice, de la temperatura de tratamiento, del tipo de gas difundido, así como de la permeabilidad a diferentes presiones y flujos de entrada. En las pruebas de difusión y con la ayuda del modelo se demuestra que la membrana al 65% de PVAc, tratada a 40°C es la que presenta la mayor selectividad en la separación del gas CH₄ y N₂ del CO₂.

Palabras Clave: Membranas, permeado, modelado, Sol-Gel



1. Introducción

Uno de los usos que se puede dar a los desechos domésticos, agropecuarios, agrícolas y agroindustriales, es en la producción de biogás (gas incoloro e inflamable), el cual se obtiene dentro de un biodigestor [2]; compuesto aproximadamente por un 20% - 50% de CO_2 , un 1% - 4% de N_2 , pequeñas cantidades de otros gases como H_2 , ácido sulfhídrico H_2S y un 50% - 80% de CH_4 principal componente del biogás el cual le confiere las características de combustión, [4, 6]. Debido a esto es que el biogás puede ser usado como fuente alterna de energía [2]. Dado que el gas obtenido del biodigestor es una mezcla de gases, se propone como una de las alternativas para enriquecer el gas metano [1] o alguno de los gases generados en los biodigestores, emplear el proceso de difusión y permeado del biogás a través de membranas híbridas poliméricas [5]. Las cuales constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de bajo costo de inversión, bajo volumen y peso como desde el campo de las diversas aplicaciones posibles [7].

Una membrana puede definirse, como una barrera selectiva, que separa dos fases y restringe el transporte de uno o más componentes de una mezcla; o bien como una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella [7,8].

2. Sección Experimental

Se prepararon soluciones híbridas de Resina (PVAc B18) - Sílice (SiO_2), en concentraciones del 75, 65 y 50% en peso de resina y en concentración equivalente de diferentes solventes (metanol, etanol, propanol y butanol), mediante el proceso sol-gel [3], tal como se muestra en la Figura 1.

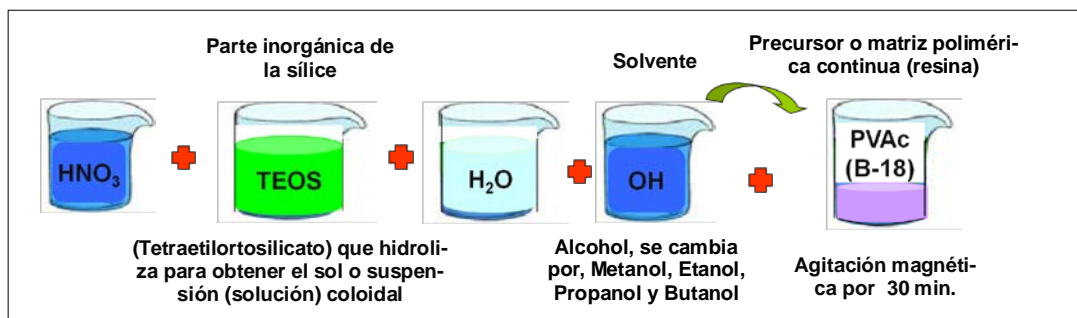


Figura 1. Metodología usada para preparar la solución híbrida sílice-polímero mediante el proceso sol—gel.

Para fabricar las membranas se usaron mallas de acero inoxidable 325 para dar soporte a la solución híbrida, cada malla se recubrió con la solución mediante la técnica de inmersión-remoción (Dip-Coating) a velocidad constante,

tratadas a 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C durante 6, 15 y 24 horas. Una vez obtenidas las membranas, se caracterizaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía RAMAN.

Además se realizaron pruebas de difusión para determinar la membrana ideal y las condiciones en las que se logra la mejor selectividad para el gas CH₄, y N₂ respecto al CO₂. El equipo usado es un banco de pruebas el cual está compuesto por una zona de alta presión, una de baja presión, tres columnas de permeado de pvc de alta resistencia de 1.772 cm de diámetro conectadas en serie y el sistema de análisis de composición del gas usado en mezclas de gases tal y como se muestra en la Figura 2. La zona de alta presión se conecta a los cilindros de gases puros CO₂, N₂ y CH₄ mediante una tubería de acero inoxidable con sus correspondientes manómetros, mediante una manguera de ¼ de pulgada con conexión rápida se conecta el manómetro para presiones de 0 a 2.1 bar, que tiene una válvula de alivio y regulación de la presión de entrada a la primera celda y para medir presiones bajas se tiene instalado un medidor de presión en U y el flujometro seguido de una conexión de manguera, la cual se conecta a la primera columna de permeado en la que se encuentra la celda. La celda de permeabilidad es la parte principal del equipo, ya que contiene la membrana polimérica cuyas propiedades se van a medir; consiste en una cámara y una tuerca unión de PVC para cementar de alta resistencia, capaz de soportar presiones elevadas, la tuerca tiene dos juntas circulares de hule que hacen la función de sello hermético y de válvula de purga del gas; en la unión macho se coloca la membrana y con la unión hembra se purga y se cierra; estas piezas hacen un cierre hermético con la membrana, de modo que la presión se mantenga constante durante la medición en la zona de alimentación y el gas sólo se difunda a la zona de baja presión a través de la propia membrana; la membrana se coloca horizontalmente. Para aumentar el flujo de gas de permeado y retardar el flujo de desecho, se coloco un lecho de arena fina en la columna, que conecta a la manguera de desecho en la que se encuentra conectado un flujometro, un manómetro y un medidor de presión en U. Para usar las siguientes dos columnas la manguera de desecho se coloca a la línea de entrada de la segunda columna, que tiene las características de la primera columna. La cámara de baja presión o permeado incluye una tubería de PVC de 60 cm de largo, en la que se conectan las líneas de permeado de las dos columnas, después de la cámara se conecta el manómetro, un medidor de presión en U y un flujometro. Para analizar la composición del gas permeado, se conecta la manguera de permeado en la línea de entrada del cromatografo o en el Orsat.

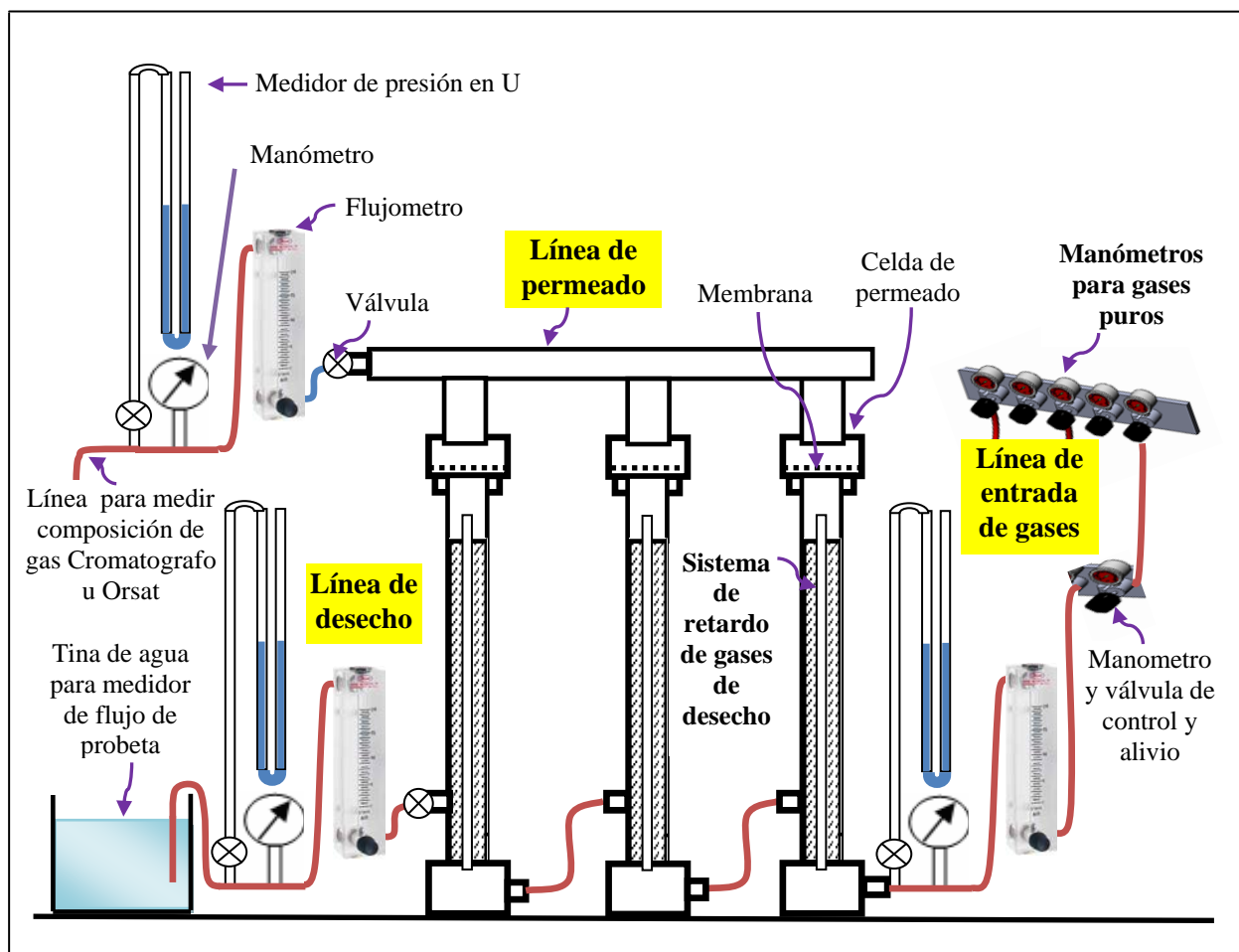


Figura 2. Diseño del equipo para mezclar y difundir gases en la membrana

Cada prueba se realizó de la siguiente forma; se coloca la membrana a caracterizar en la tuerca unión macho sin apretar se le hace difundir el gas a una presión de 2 PSIG con el objeto de barrer el gas existente en la línea y columna, se cierra la tuerca hembra y se difunde el gas desde una presión de 2.5 PSIG hasta 30 PSIG en intervalos de 2.5 PSIG, durante un tiempo de 30 segundos y se anotan los flujos y presiones de entrada, permeado y desecho y se anota la temperatura ambiente y la presión atmosférica del lugar. Este procedimiento se realiza primero para el gas CO_2 seguido del N_2 y por último el CH_4 para las membranas fabricadas a diferentes temperaturas y composiciones. Cada medición del flujo se corrigió a las condiciones del flujómetro usado, a las características del gas y posteriormente se convirtieron a condiciones estándar; las presiones manométricas y las determinadas con el medidor

en U se convirtieron a presiones absolutas; con el objeto de comparar todos los experimentos a las mismas condiciones de referencia de 25°C y 1.01325 Bar.

3. Resultados y discusión

Caracterización de la solución y de la membrana.

En la Figura 3 se muestran los TGA de las soluciones con 35% SiO₂ y 65% PVAc obtenidas con el solvente, metanol. Pude apreciarse en general que el material obtenido pierde la mayoría del solvente alrededor de los 100°C siendo la temperatura máxima de tratamiento de cada membrana ya que igual o superior a esta temperatura el recubrimiento de la malla se fractura disminuyendo la selectividad de los gases.

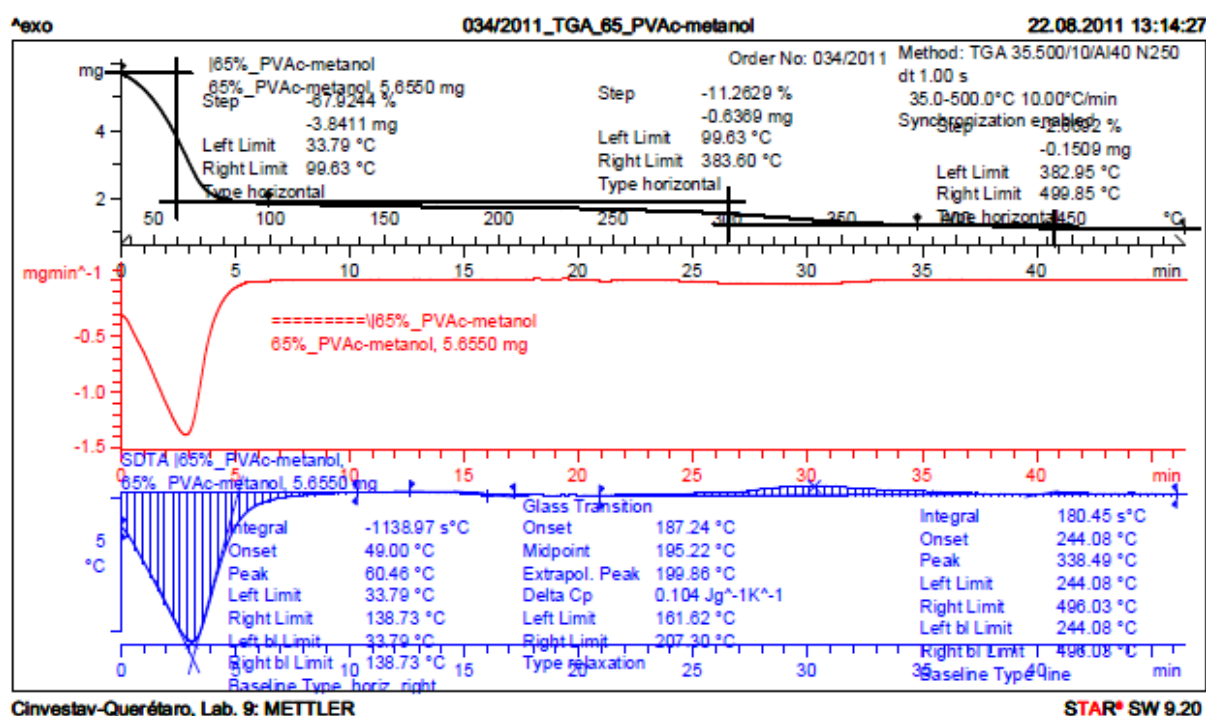


Figura 3. Caracterización por TGA del material fabricado con 65% de polímero y 35% de sílice usando el metanol como solvente

En la Figura 4 se observan las micrografías tomadas por SEM de la membrana tratada a temperatura ambiente. En la Figura 4a y b, se observa el excelente recubrimiento y adherencia sobre la malla 325, además de que no se observan

fracturas provocadas por la máxima presión de 2.068 Bar (30 PSIG), en la Figura 3c se observa el polímero recubriendo las nanopartículas de sílice y las pequeñas microcavidades por donde se difunden los gases.

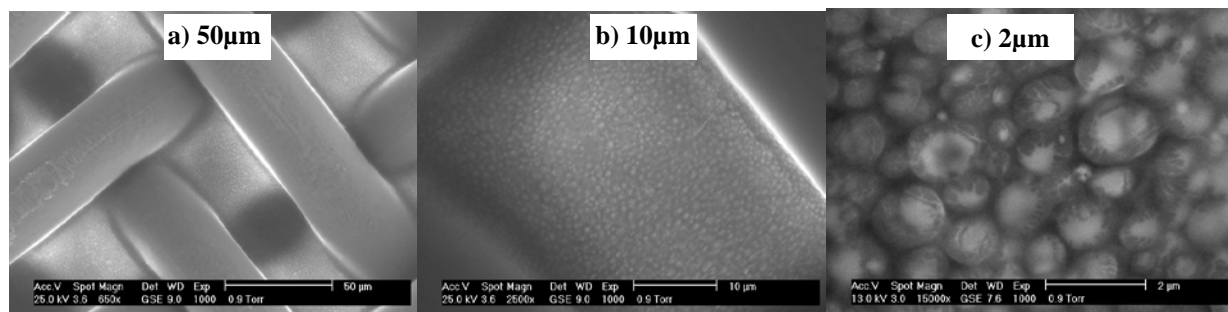


Figura 4. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol tratadas a temperatura ambiente

Se realizó el estudio de las propiedades mecánicas del material fabricado al 75%, 65% y 50% de PVAc a temperatura ambiente, con la finalidad de conocer su respuesta cuando se ve sometido a una fuerza externa como la presión de difusión, la cual se puede relacionar con la deformación [10, 11] y con trayectoria del gas que se difunda. Dentro de las propiedades mecánicas se encuentra el esfuerzo por tensión o de tracción, el cual permite evaluar y cuantificar las propiedades más relevantes del material, como la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes, como el módulo elástico de Young y las propiedades dúctiles, como el porcentaje de deformación a la rotura, permitiendo obtener la curva de tensión – deformación la cual aumenta a velocidad constante

La propiedad mecánica de tensión aplicada a las distintas biopelículas se estudiaron de acuerdo a la norma NMX-E-082-SCFI-2002 [12]. Para lo cual se prepararon membrana sin la malla de acero inoxidable mediante la técnica de vaciado volumétrico de material, en un molde de teflón con el que se obtiene una película de 0.5 mm de espesor en promedio. Dentro de los resultados podemos destacar que la membrana fabricada al 75% PVAc presenta una resistencia a la máxima tensión de 2.4 MPa con la que se obtiene una deformación elástica de 30 mm, la membrana se sigue deformando hasta el límite de ruptura generado a los 95 mm tal y como se observa en la Figura 5a. de la composición anterior la membrana fabricada al 50% de PVAc soporta una mayor tensión al límite elástico de 8.5 MPa pero con una menor deformación elástica de 10 mm y una menor deformación al límite de ruptura de 4.1 mm mostrada en la Figura 5b. Por lo tanto la membrana con mayor contenido de resina, es más elástica que la membrana con menor contenido. Por lo que para tener una membrana que presente las mejores condiciones de tensión y deformación elasticidad es la que tenga un contenido de resina del 65% de PVAc la cual se muestra en la Figura 6a a

diferencia de las composiciones anteriores, a esta composición el esfuerzo al límite de ruptura se da a 1.2 MPa generando una mayor deformación elástica con un valor aproximado de 100 mm, una de las características de conocer el límite elástico es conocer la carga máxima hasta donde las dimensiones originales se restablecen, al pasar el límite elástico la membrana se sigue deformando hasta los 150 mm, pero en esta sección la membrana no regresa a sus dimensiones originales

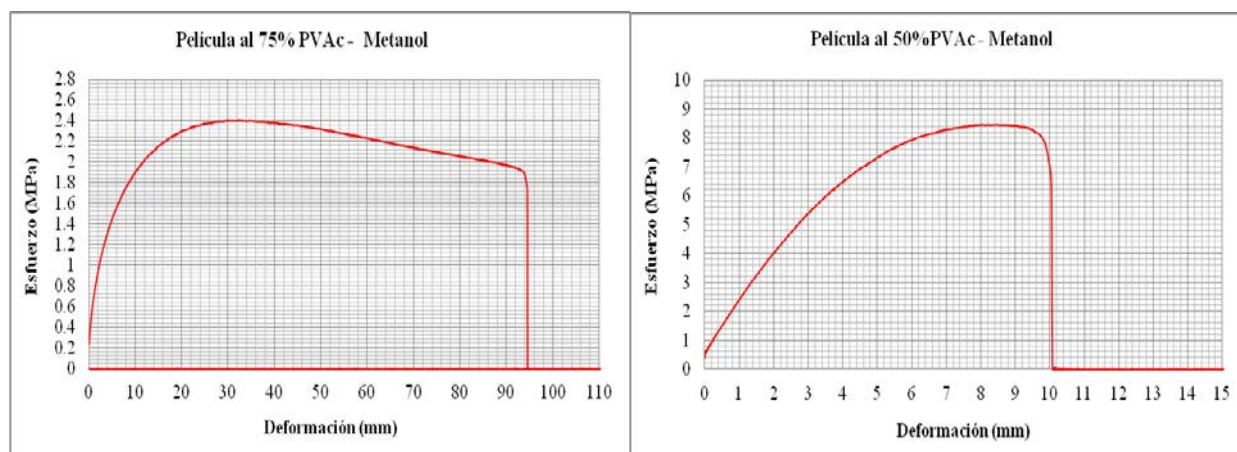


Figura 5. Deformación de la película contra tensión a) Película al 75% PVAc - metanol. b) Película al 50% PVAc - metanol.

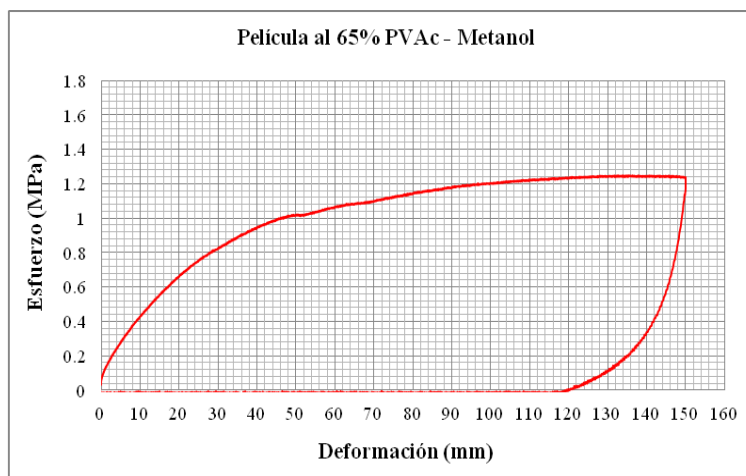


Figura 6. Deformación contra tensión de la película al 65% PVAc - metanol.

A partir de las gráficas tensión-deformación se determina el modulo de Young y la resistencia máxima a la tensión.

- Módulo de elasticidad de Young, que es la pendiente determinada en la parte inicial de la curva en donde se cumple la relación lineal determinada por la Fórmula 1.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

Donde: E es el modulo elástico, dado en N/m o kg_f/cm. σ es la resistencia a la tensión en el límite elástico donde termina la parte lineal dada en MPa o kg/cm². ε es la deformación o longitud generada hasta la tensión al límite elástico dado en m o cm.

- Resistencia máxima a la tensión, determinada en el punto máximo de la curva, en el punto de cedencia o en el punto de ruptura obtenido por la Fórmula 3.

$$\sigma_m = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Donde: σ_m es la resistencia máxima a la tensión dada en MPa o kg/cm². F es la fuerza de tensión dado en N o kg_f. A es el área transversal de la película, dado en m² o cm².

Se realizaron pruebas sobre cada membrana, difundiendo los gases puros en el orden CO₂, N₂ y CH₄ a una presión de entrada desde 2.5 PSIG (0.1724 Bar) hasta una presión de 30 PSIG (2.0684 Bar) con incrementos de presión de 2.5 PSIG. Para analizar los datos y el modelo se realizó el siguiente proceso.

1.- Las lecturas tomadas de los flujómetros se corrigen a las condiciones estándar mediante la fórmula 3 para ser utilizadas con las unidades de escala.

$$Q_c = Q_m \sqrt{\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}} \quad (3)$$

Donde: Q_c es el flujo estándar corregido para la presión y Temperatura a condiciones STP dado en LPM, CC/S, ft³/min. Q_m es la lectura del caudalímetro real u observado dado en LPM, CC/S, ft³/min. P_1 es la presión real (14.696 PSIA + presión manométrica). P_2 es la presión estándar (14.696 PSIA, que es a 0 PSIG). T_1 es la temperatura real (460 °R + Temperatura ° F). T_2 es la temperatura estándar (530 °R, que es 70 ° F).

2- Los flujos corregidos a condiciones estándar se ajustan a las densidades del flotador de los flujómetros y a las densidades de cada gas. Para realizar esta corrección se usa la Formula 4, que es básica para el cálculo del flujo volumétrico para fluidos, como los gases y para los gases corregidos se usa la Fórmula 5

$$Q_g = A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g}} \quad (4)$$

$$Q_c = A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_c}{\rho_c}} \quad (5)$$

Donde: Q_g es el flujo del gas analizado que atraviesa el flujómetro. Q_c es el flujo del gas corregido a condiciones estándar. A_a es el área anular formada entre el flotador y la pared del tubo en m^2 o cm^2 . K_{VA} es el coeficiente de flujo a dimensional para corregir los siguientes factores; presión de vapor añadido en el aire durante la calibración, factor que relaciona la temperatura del probador y el rotámetro y el factor de corrección de la viscosidad. V_f es el volumen del flotador en m^3 o cm^3 . A_f es el área del flotador en m^2 o cm^2 . ρ_f es la densidad del flotador, ρ_g es la densidad del gas y ρ_c es la densidad del gas corregido dadas en kg/m^3 o g/cm^3 .

Para determinar el flujo real del gas en estudio Q_g a partir del flujo de gas corregido a condiciones estándar Q_c , se relacionan las formulas 4 y 5.

$$\frac{Q_g}{Q_c} = \frac{A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g}}}{A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_c}{\rho_c}}}$$

Al relacionar los flujos del gas en estudio y del gas corregido, las constantes se eliminan resultando la Formula 6.

$$\frac{Q_g}{Q_c} = \frac{\sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g}}}{\sqrt{\frac{\rho_f - \rho_c}{\rho_c}}} = \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f - \rho_c}} = \sqrt{\frac{\rho_c(\rho_f - \rho_g)}{\rho_g(\rho_f - \rho_c)}} = \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}} \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_f - \rho_c}} \quad (6)$$

Al despejar el flujo del gas calibrado de la Fórmula 6, se obtiene la Formula 7.

$$Q_g = Q_c \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}} \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_f - \rho_c}} \quad (7)$$

A continuación se determinan las densidades de los flotadores de los flujómetros, las densidades de los gases en estudio N₂, CH₄, y CO₂ y las densidades del aire y del oxígeno, siendo los gases para los cuales están calibrados los flujómetros.

La densidad de los flotadores se determina aplicando la Fórmula 8 conociendo masa del flotador y su volumen respectivo que es el correspondiente a una esfera obtenido por la Fórmula 9.

$$\rho_f = \frac{m_f}{V_f} \quad (8)$$

$$V_f = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (9)$$

Sustituyendo la fórmula 8 en la 9 se obtiene la fórmula 10, con la que se calcula la densidad del flotador.

$$\rho_f = \frac{3}{4} \frac{m_f}{\pi \cdot r^3} \quad (10)$$

La densidad de los gases a condiciones estándar (STP) se determina por la ecuación de los gases ideales Fórmula 11.

$$PV = mRT \quad (11)$$

Con la relación de la masa y el volumen de la Fórmula 11, se obtiene la densidad del gas, en función de la presión, la temperatura y la constante correspondiente a cada gas.

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{P}{RT} \quad (12)$$

Donde: P es la presión atmosférica de 101,325 N/m². R es la constante para el gas en estudio; para el aire es 287 Nm/kgK, para el O₂ es 259.8 Nm/kgK, para el N₂ es 296.8 Nm/kgK, para el CH₄ es 518.2 Nm/kgK y para el CO₂ es 188.9 Nm/kgK. T es la temperatura ambiente de 273.15K..

Para obtener el flujo equivalente a los gases N₂, CH₄ y CO₂ en condiciones estándar, en la entrada, en el permeado y en el desecho del sistema de difusión, se sustituyen los flujos corregidos y las densidades en la Formula7.

Finalmente se validan las correcciones de los flujos mediante un balance de materia para cada gas, considerando que el flujo de entrada de cualquier gas es equivalente a los flujos de permeado y de desecho tal y como se presenta en la Formula 13.

$$\begin{aligned}Q_{N_2 \text{ entrada}} &= Q_{N_2 \text{ permeado}} + Q_{N_2 \text{ desecho}} \\Q_{CH_4 \text{ entrada}} &= Q_{CH_4 \text{ permeado}} + Q_{CH_4 \text{ desecho}} \\Q_{CO_2 \text{ entrada}} &= Q_{CO_2 \text{ permeado}} + Q_{CO_2 \text{ desecho}}\end{aligned}\tag{13}$$

Modelado de la selectividad en las membranas poliméricas

Las membranas poliméricas se utilizan ampliamente para separación de gases debido a su bajo coste, buenas propiedades mecánicas, facilidad de procesamiento y buena reproducibilidad. Algunos de estos materiales llegan a superar los límites establecidos por Robeson para los polímeros de muchas mezclas gaseosas de interés en la industria [13]. Sin embargo sus propiedades de permeabilidad y selectividad, su estabilidad térmica y su resistencia a ambientes severos de pH distan bastante de las obtenidas con membranas inorgánicas. Para la separación de gases se emplean habitualmente las membranas poliméricas densas y en menor medida las inorgánicas microporosas. El mecanismo de transporte de las moléculas en membranas poliméricas densas se denomina disolución - difusión y está condicionado por la naturaleza del polímero, la naturaleza de los fluidos en contacto y las posibles interacciones entre ellos. Según este mecanismo, la permeación de las moléculas a través de las membranas está controlada por dos parámetros: el coeficiente de difusión (D) que es una medida de la movilidad de las moléculas individuales que pasan a través de la membrana y el coeficiente de solubilidad (S) que representa el número de moléculas disueltas en el polímero. En una membrana polimérica densa para separación de gases, la permeabilidad (P_A) representa la capacidad de las moléculas gaseosas del gas A, para pasar a través de ella y se define con la Fórmula 14 cuando se conoce la difusión y la solubilidad o con la Fórmula 15.

$$P_A = D.S \quad (14)$$

$$P_A = \frac{Q_g d}{A \Delta P} = \frac{Q_g d}{A(P_r - P_p)} \quad (15)$$

Donde: P_A es la permeabilidad del gas A expresada en barrer ($10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cm}$ de Hg). Q_g es el caudal de este gas en el lado del permeado (valor obtenido por la formula 7). d es el espesor de la membrana, en promedio se obtuvo un espesor de 0.007cm. A es el área efectiva de permeación equivalente a 2.466cm^2 . ΔP es la diferencia de las presiones parciales del gas entre el lado del retenido P_r y el del permeado P_p dado en cm de Hg.

Para la separación de una mezcla binaria de gases “A” y “B” la selectividad de “A” con respecto a “B” (S_{AB}) se define como la capacidad que tiene una membrana para separar un determinado gas “A” de otro gas “B”. Se determina relacionando sus respectivas permeabilidades tal como se presenta en la Formula 16.

$$S_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (16)$$

La forma del gas influye sobre el coeficiente de difusión y selectividad, por lo que partículas de gran tamaño del gas que se difunda tienen mayor dificultad para moverse, que partículas más pequeñas. Mientras mayor sea el tamaño de la partícula, menor será el coeficiente de difusión. En el caso de moléculas lineales como el gas CO_2 , presenta un diámetro cinético mayor que para las moléculas esféricas del CH_4 , debido a la habilidad de difundirse a través del eje lineal. En la Tabla 1 se muestran los diámetros cinéticos de algunas moléculas de gases [14].

Tabla 1. Diámetro Cinético de diferentes gases

Molécula	He	H ₂	NO	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	N ₂ O	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	Xe	C ₃ H ₈
Diámetro Cinético (Å)	2.6	2.89	3.17	3.3	3.4	3.46	3.64	3.71	3.76	3.8	3.9	3.96	4.3

Para determinar cuál es el mecanismo de transporte en gases puros [15], se utiliza el número de Knudsen determinado por la Formula 17, a partir de la trayectoria libre de las moléculas del gas, en estudio Formula 18 y del radio del poro generado en cada membrana.

$$K_n = \frac{\lambda}{r} \quad (17)$$

$$\lambda = \frac{16\mu}{5\pi P_m} \left(\frac{\pi RT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Donde: K_n es el numero de Knudsen adimensional. λ es la trayectoria libre media de una molécula. r es el radio del poro en nm. P_m es la presión media en N/m². T es la temperatura absoluta en K.. R es la constante de los gases de 8.314 Nm/molK. μ es la viscosidad en Ns/m². M es el peso molecular en g/mol.

La trayectoria libre media de las moléculas se presenta en la Tabla 2. Podemos destacar que el gas CH₄ tiene una mayor trayectoria libre para moverse, motivo por el cual se logre la selectividad elevada de este gas con respecto al N₂ y al CO₂. Se determino la trayectoria libre de los gases para cada presión de difusión indicada en la Tabla 3.

Tabla 2. Trayectoria libre media de las moléculas de los gases

Molécula	CO₂	N₂	CH₄
Trayectoria (nm)	1.537	1.9265	2.5457

Tabla 3. Trayectoria libre de las moléculas de los gases en función de la presión

P (PSIG)	P (Pa)	λ_{CO_2} (m)	λ_{N_2} (m)	λ_{CH_4} (m)
2.5	118561.8332	1.31357E-09	1.64644E-09	2.17563E-09
5	135798.6663	1.14684E-09	1.43746E-09	1.89948E-09
7.5	153035.4995	1.01767E-09	1.27555E-09	1.68554E-09
10	170272.3326	9.14648E-10	1.14643E-09	1.51491E-09
12.5	187509.1658	8.30569E-10	1.04104E-09	1.37565E-09
15	204745.9989	7.60646E-10	9.534E-10	1.25984E-09
17.5	221982.8321	7.01582E-10	8.79369E-10	1.16201E-09
20	239219.6652	6.5103E-10	8.16007E-10	1.07828E-09
22.5	256456.4984	6.07273E-10	7.61162E-10	1.00581E-09
25	273693.3315	5.69028E-10	7.13225E-10	9.42467E-10
27.5	290930.1647	5.35315E-10	6.70968E-10	8.86628E-10
30	308166.9978	5.05373E-10	6.33438E-10	8.37036E-10

El diámetro de poro y de la partícula de sílice recubierta con el polímero se presenta en la Tabla 4, en la que podemos observar un menor diámetro de poro y de la partícula para la membrana fabricada a temperatura ambiente.

Tabla 4. Trayectoria libre media de las moléculas de los gases

Molécula	D_{poro} (nm)	$D_{particula}$ (nm)
Membrana a 65% PVAc a temperatura ambiente	9.7826	195.6522
Membrana a 65% PVAc a 40°C	84.2105	578.9474

Se determina el número de Knudsen indicado en la Tabla 5, y los datos generados indican que la separación de gases en estas membranas es mediante flujo viscoso y difusión Knudsen de acuerdo a relaciones encontradas en literatura [15].

Tabla 5. Numero de Knudsen

Molécula	λ_{CO_2}	λ_{N_2}	λ_{CH_4}
Membrana a 65% PVAc a temperatura ambiente	0.3142	0.3938	0.5204
Membrana a 65% PVAc a 40°C	0.0365	0.0457	0.0604

La mayoría de los trabajos realizados para el estudio de la separación de gases mediante membranas poliméricas utilizan el método de retardo o “time lag” para analizar la permeabilidad de los gases de manera individual [16, 17]. A partir de estos valores de permeabilidad individual se calculan los valores de selectividad para las diferentes mezclas de gases, denominadas selectividades ideales, que sirven como una primera aproximación [18], ya que hay que tener en cuenta que por norma general estos valores suelen ser más altos que los obtenidos en las mezclas reales .

En la Figura 7 se muestran las selectividades experimentales para los gases N_2 y CH_4 respecto al gas CO_2 , en la que se puede observar en general una selectividad mayor a bajas presiones y a presiones elevadas la selectividad disminuye, ya que la presión de entrada abre el microporo de la membrana facilitando la difusión de las moléculas de los gases a separar. A una presión de 0.1724 Bar (2.5 PSIG) se da la mejor selectividad del gas CH_4 respecto al CO_2 equivalente a 16.8 tal como se observa en la Figura 8b.

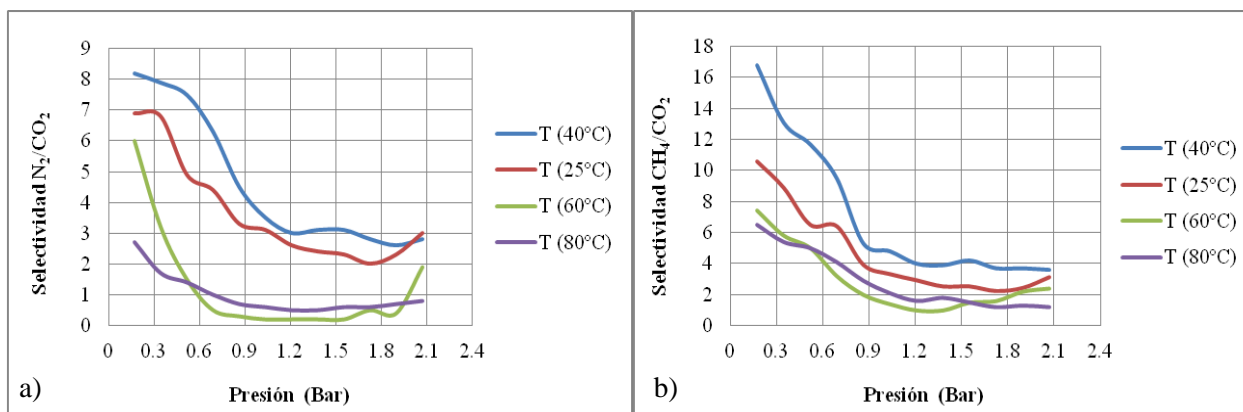


Figura 7. Selectividad de gases en membranas al 65% PVAc - metanol tratadas a diferentes temperaturas. a) N_2/CO_2 . b) CH_4/CO_2 .

Diseño del modelo

Para que un proceso de separación de gases por membranas sea económicamente rentable a nivel industrial, se deben emplear aquellas que presenten valores de permeabilidad y selectividad altos, ya que un valor de permeabilidad alto hace que disminuya el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, mientras que una selectividad alta significa mayor pureza del gas más permeable en la corriente de salida. Motivo por el cual se hace necesario realizar el modelado de la membrana para fines industriales usando el modelo polinomial de segundo grado para dos variables; los coeficientes se determinaron por matrices.

El modelo busca determinar la selectividad del gas del CH_4 y del N_2 ambos respecto al CO_2 , a los diferentes tratamientos térmicos, dicha selectividad está en función de dos variables; el porcentaje de composición de la resina para la membrana y la presión de difusión. El área y el espesor de la membrana son constantes, las variables no incluidas en la función están presentes en la permeabilidad y selectividad de los gases obtenidos experimentalmente [19], se tomaron como base las selectividades obtenidas experimentalmente para cada temperatura de tratamiento 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C con respecto a las presiones 10 PSIG (0.689 Bar), 20 PSIG (1.378 Bar) y 30 PSIG (2.068 Bar) y las tres composiciones de la membrana 75% PVAc, 65% PVAc, y 50% PVAc. En la Figura 9 se presenta el diagrama y las variables involucradas en el modelado de membranas poliméricas.

Modelo para determinar la selectividad o separación del gas CH_4 respecto al CO_2

Para la membrana fabricada a temperatura ambiente se presenta en la fórmula 17

$$S = -260.8 + 8.894X - 0.0716X^2 + 296.603P - 10.061PX + 0.0809PX^2 - 89.613P^2 + 3.04672XP^2 - 0.02454X^2P^2 \quad (17)$$

Para la membrana fabricada a 40°C se presenta en la formula 18

$$S = -333.2 + 11.385X - 0.0914X^2 + 363.1032P - 12.362PX + 0.09955PX^2 - 103.8131141P^2 + 3.542477895XP^2 - 0.02860908X^2P^2 \quad (18)$$

Para la membrana fabricada a 60°C se presenta en la formula 19

$$S = -61.2 + 2.276X - 0.0184X^2 + 138.874P - 4.864PX + 0.03935PX^2 - 55.0093P^2 + 1.898156XP^2 - 0.0152862X^2P^2 \quad (19)$$

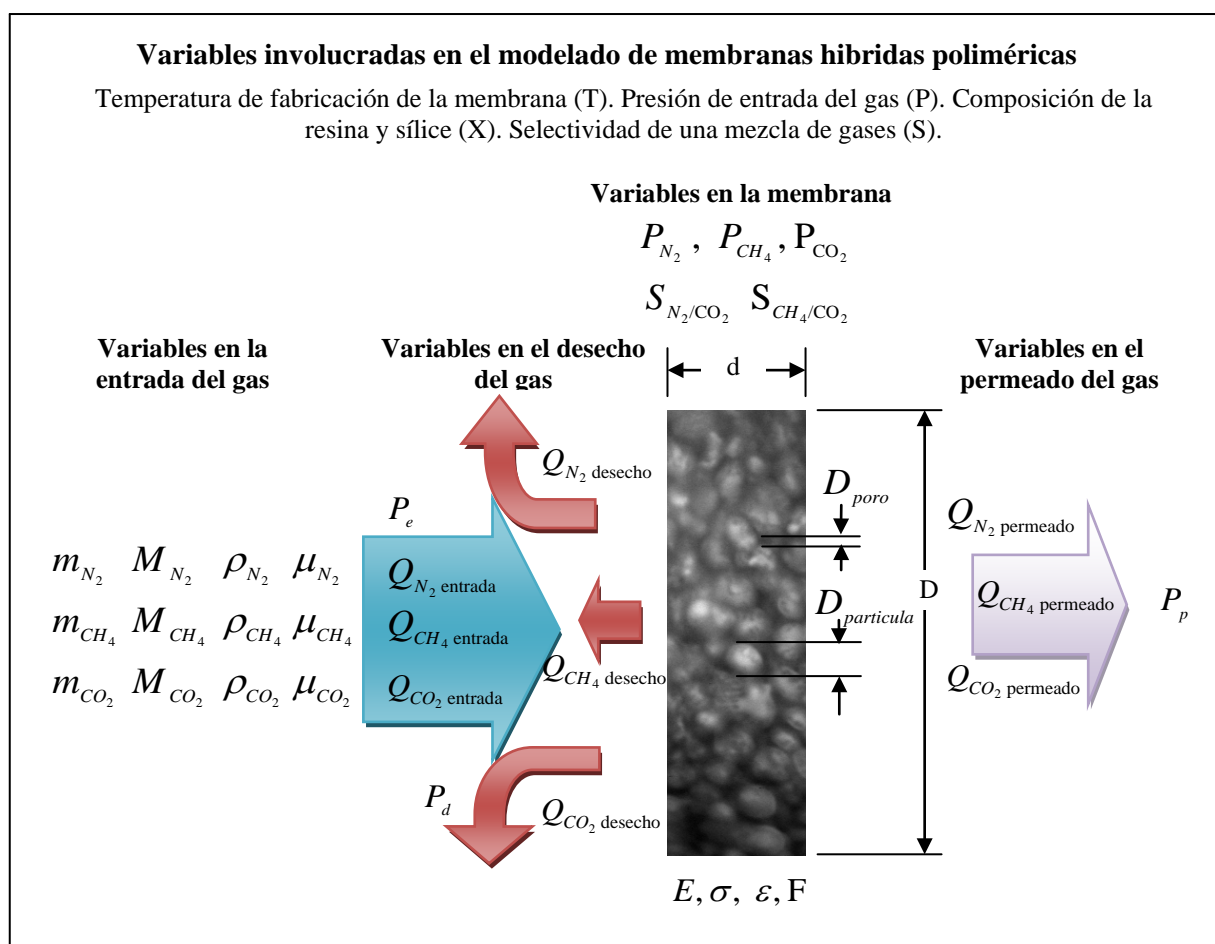


Figura 8. Esquema de las variables involucradas en el modelado de la membrana.

Para la membrana fabricada a 80°C se presenta en la formula 20

$$S = -99.8 + 3.5146X - 0.02853X^2 + 87.2405P - 3.0719PX + 0.02494PX^2 - 17.3547P^2 + 0.6226XP^2 - 0.0050417X^2P^2 \quad (20)$$

Modelo para determinar la selectividad o sepracion del gas N₂ respecto al CO₂

Para la membrana fabricada a temperatura ambiente se presenta en la formula 21

$$S = -140.5 + 4.8913X - 0.03986X^2 + 149.824P - 5.1957PX + 0.04244X^2 - 49.2244P^2 + 1.7018XP^2 - 0.01388X^2P^2 \quad (21)$$

Para la membrana fabricada a 40°C se presenta en la formula 22

$$S = -195.6 + 6.84X - 0.056X^2 + 185.1413P - 6.4798PX + 0.05327PX^2 - 48.9089P^2 + 1.72XP^2 - 0.01416X^2P^2 \quad (22)$$

Para la membrana fabricada a 60°C se presenta en la formula 23

$$S = 58.7 - 1.718X - 0.0132X^2 + 26.324P - 1.05PX + 0.00879PX^2 - 26.61P^2 + 0.9248XP^2 - 0.00743X^2P^2 \quad (23)$$

Para la membrana fabricada a 80°C se presenta en la formula 20

$$S = 21.8 - 0.577X + 0.00426X^2 - 10.007P + 0.248PX - 0.00203PX^2 + 3.576P^2 - 0.1058XP^2 + 0.0009816X^2P^2 \quad (24)$$

Para usar estos modelos solo se requiere seleccionar el tipo de mezcla de gases y la temperatura de tratamiento he introducir la composicion del polimero (X) a una determinada presion (P) y se obtiene como resultado la selectividad a los gases que se requieran. Este modelo se aplico a los datos experimental Mostrados en las Figuras 9, 10, 11, 12, y 13 en las que se observa la exelente correlacion entre los datos experimentales con los teoricos, por lo que los modelos anteriores quedan validados.

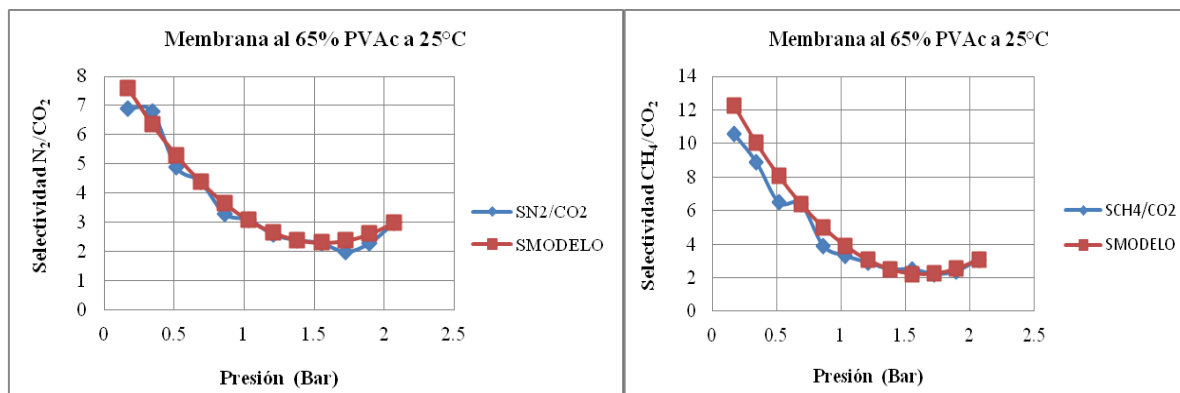


Figura 9. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas a temperatura ambiente.

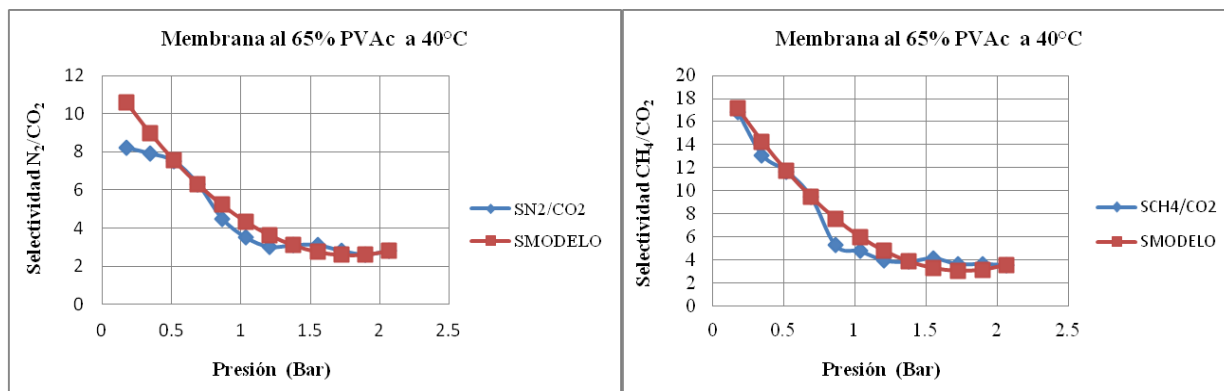


Figura 10. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas 40°C.

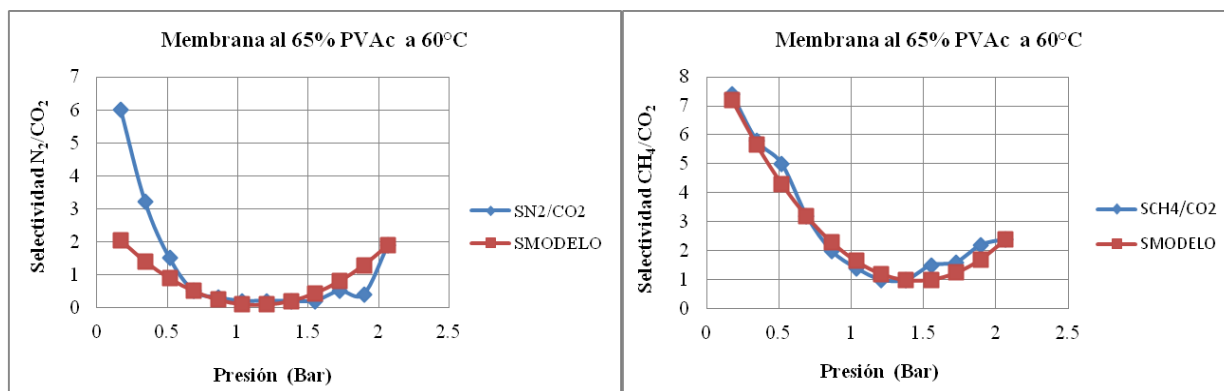


Figura 11. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas a 60°C.

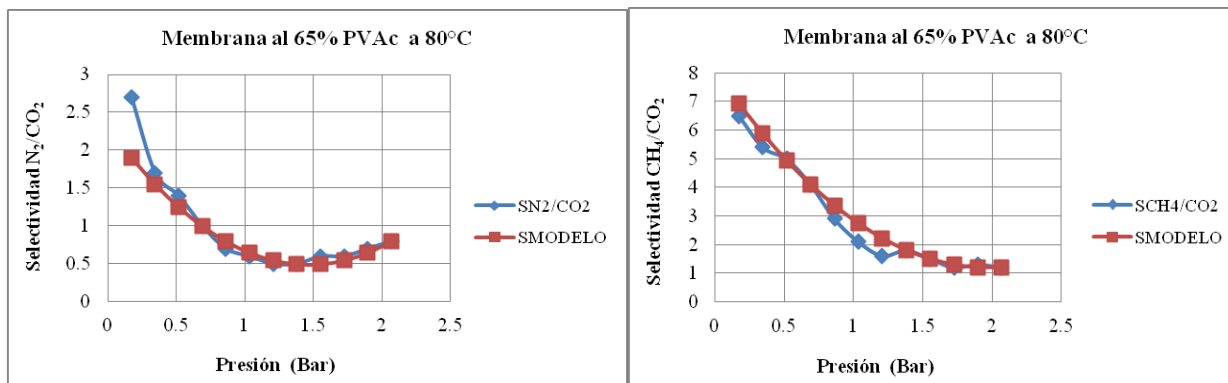


Figura 12. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas a 80°C.

4. Conclusiones

El uso de composiciones controladas del polímero, el de solventes y los tratamientos térmicos ayuda a generar diferentes porosidades y a partir de los resultados de las pruebas de tensión y la determinación de la trayectoria libre de las moléculas de los gases se determinó que el material con el que se logra una mejor porosidad, difusión y selectividad característica a los gases metano (CH_4) y Nitrógeno (N_2), fue el fabricado con 65% de resina y 35% de sílice usando como solvente el metanol llevada a un tratamiento térmico de 40°C .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado, al proyecto FOMIX de clave QRO-2010-01-146489, al Ing. Ma. Carmen Delgado por su apoyo en TGA y DCC, al M. C. Adair Jiménez y al Ing. Francisco Rodríguez por análisis de SEM y Raman.

6. Referencias

- [1] Asim Laeeq Khan, et - al. Mixed - gas CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation with sulfonated PEEK membranes, Elsevier B. V. All rights reserved. Journal of Membrane Science 372, 87 - 96. www.elsevier.com/locate/memsci. (2011).
- [2] Biogas forum – India (BiGFIN), A Registered Society for Promotion of Biogas. Technology in India, E - Newsletter, Volume III, No. 3. (2012).
- [3] C. J. Brinker y G. W. Scherer. Sol - gel Science, Academic Press Inc. (1990).
- [4] EPA Technology Market Summit. Case Study Primer for Participant. Discussion: Biodigesters and Biogas, U. S. Environmental Protection Agency, p. 30, 5 - 6. (2012).
- [5] Fiore Pasquale N., Daniela Cupelli, et – al; Light Responsive Polymer Membranes: A Review, Membranes, 2, 134 - 197. doi:10.3390/membranes2010134. (2012).
- [6] Hans Oonk, Oonkay. Review: Methane from landfills, methods to quantify generation, oxidation and emission. Innovations in Environmental Technology. Netherlands, p 75, 8 – 11. (2010).
- [7] Reza Abedini, Amir Nezhadmoghadam. Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms, Petroleum & Coal. 52(2), 69 – 80. (2010).
- [8] Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications. 2nd Ed., John Wiley and Sons, Ltd. McGraw-Hill, California, p 545. (2004).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [9] Mansoori, S. A. A Pakizeh M. Jomekian A. CO₂ Selectivity of a new PDMS/PSf Membrane Prepared at Different Conditions, Membrane Science Technology 1:106 doi:10.4172/2155-9589.1000106., (2011).
- [10] Chung, T. S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation" Prog. Polym. Sci. 32, 483-507. (2007)
- [11] Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J., "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations" J. Membr. Sci. 137, 145-154. (1997)
- [12] NMX-E-082-SCFI-2002. Resistencia a la tensión de materiales plásticos. Industria del plástico - Tubos y conexiones
- [13] Robeson, L. M., "The upper bound revisited" J. Membr. Sci. 320, 390 – 400, (2008).
- [14] Md. Nurul Islam, Weilang Zhou Honda, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto. "Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membrane by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides", Yamaguchi University, Japón. 18-25. (2005)
- [15] R.J.R. Uhlhorn and A.J. Burggraaf, in: (6. Gas Separations with Inorganic Membranes), " Inorganic membranes Synthesis, characteristics and applications " , R. R. Bhavé, Ed., Van Nostrand Reinhold, N. Y. p. 155-176. . (1991)
- [16] Sen, D.; Kalipcilar, H.; Yilmaz, L., "Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes" J. Membr. Sci. 303, 194-203. (2007).
- [17] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - II. Modeling permeation behavior" J. Membr. Sci. 211, 335-348. (2003).
- [18] Jian - Rong Li; Yuguang Ma; et – al; Carbon dioxide capture - related gas adsorption and separation in metal - organic frameworks" Elsevier – Coordination Chemistry Reviews, 255, 1791 – 1823. (2011).
- [19] Zhanat Umarova, Sharipzhan Eskendirov "Mathematical and Technical Model Biogas Plant with a Membrane Separator". International Conference on System Engineering and Modeling (ICSEM 2012). IPCSIT vol. 34, IACSIT Press, Singapore. (2012).

