

00521
119



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MEMBRANAS POLIIMIDICAS PARA
ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

IGNACIO PEREZ MENDOZA



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION

DISCONTINUA

Jurado asignado:

Presidente	Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
Vocal	Prof. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA
Secretario	Prof. DMITRI LIKHATCHEV
1er. Suplente	Prof. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ
2° Suplente	Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA

Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

ASEROR :  **Dr. Dmitri Likhatchev**

SUSTENTANTE :  **Ignacio Pérez Mendoza**

*Dedicada a la memoria de mis abuelos
Carmen Vargas y Jesús Mendoza
a quienes llevo siempre presente en mi memoria.*

*A mi mamá la Ing. Olga Mendoza Vargas,
a quien le debo todo cuanto soy,
y el haber podido llegar a este momento
de mi vida, gracias por todo.*

*A mi hermano Alejandro Pérez Mendoza
por apoyarme a seguir adelante y a
quien me siento obligado a no defraudar.*

*A mis hermanas Carmen y Marcela
por consentirme y hacerme sentir querido*

*Al Dr. Dmitri Likhatchev, por su gran apoyo
en la realización de esta tesis.*

*Al Dr. Diego Guzmán Lucero,
por la paciencia que me tuvo y
lo mucho que de él aprendí,
no solo en lo profesional
sino también como persona.*

*Al Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM
donde se llevo a cabo la realización de esta tesis y donde
viví una época muy importante de mi vida.*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

APÉNDICE

Introducción

CAPITULO 1 "Antecedentes"

- 1 Panorama actual de México en materia energética
- 1.1 Demanda de energía
- 1.2 El gas natural
 - 1.2.1 Procesamiento del gas natural
- 1.3 Separación por membrana
 - 1.3.1 Principios de operación de los procesos de separación por membrana
 - 1.3.2 Ventajas y aplicaciones de los procesos de separación por membrana
- 1.4 Membranas de separación
- 1.5 Características de las membranas usadas en separación de gases
 - 1.5.1 Características de las membranas
 - 1.5.2 Aspectos generales de la permeabilidad en las membranas
- 1.6 Formulación general del problema
 - 1.7 Arreglos típicos de las membranas en los equipos de permeación de gases
 - 1.7.1 Membranas planas
 - 1.7.2 Membranas de fibras huecas
 - 1.7.3 Membranas enrolladas en espiral
 - 1.8 Patrones de flujo en separación de gases
 - 1.8.1 Patrones de flujo ideal
- 1.9 Modelos de diseño en procesos de separación de gases
- 1.10 Tipos de flujo y ecuaciones particulares
 - 1.10.1 Flujo convectivo
 - 1.10.2 Flujo difusional
 - 1.10.3 Flujo a través de poros
 - 1.10.4 Flujo a través de lechos de partículas
- 1.11 Permeabilidad y selectividad

- 1.11.1 Efecto del volumen libre en el proceso de permeación de gases**
- 1.12 Naturaleza de las membranas**
- 1.12.1 Membranas orgánicas**
- 1.13 Poliimidas**

CAPITULO 2 "Desarrollo experimental"

- 2.1 Plan de trabajo**
- 2.2 Técnicas de análisis utilizadas**
 - 2.2.1 Viscosidad inherente**
 - 2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y ultravioleta**
 - 2.2.3 Análisis térmico**
 - 2.2.4 Análisis termomecánico**
 - 2.2.5 Solubilidad**
 - 2.2.6 Medición de la densidad**
 - 2.2.7 Pruebas mecánicas**
 - 2.2.8 Rayos X**
 - 2.2.9 Propiedades de transporte**
- 2.3 Reactivos utilizados en la síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano**
- 2.4 Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano(DA-TPM)**
- 2.5 Síntesis de polímeros**
 - 2.5.1 Síntesis de poliimidas por la ruta de dos pasos**
 - 2.5.2 Síntesis del ácido poliamico (APA)**
 - 2.5.3 Imidación térmica**
 - 2.5.4 Imidación química**
- 2.6 Síntesis de poliimidas por la vía de la policondensación en un paso a alta temperatura**

CAPITULO 3 " Resultados "

- 3.1 Obtención de los monómeros precursores de las poliimidas**
- 3.1.1 Modelamiento de las propiedades del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano**
- 3.2 Rutas de síntesis de poliimidas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano**
- 3.2.1 Imidación del ácido poliámico por la vía del método térmico**
- 3.2.2 Imidación química del ácido poliámico**
- 3.2.3 Policondensación en un paso a alta temperatura**
- 3.3 Estudio comparativo de las PI-TPM obtenidas por imidación química de ácido poliámico y policondensación de un paso a alta temperatura**
- 3.4 Comparación de las poliimidas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano con películas comerciales de alto rendimiento**
- 3.5 Propiedades de transporte**
- 3.5.1 Propiedades de transporte de poliimidas sintetizadas**
- 3.5.2 Influencia de diaminas en propiedades de transporte de poliimidas**
- 3.5.3 Influencia del dianhidrido en las propiedades de transporte de poliimidas**
- 3.5.4 Influencia de la ruta de síntesis en las propiedades de transporte de las poliimidas basadas en DA-TPM**
- 3.6 Alternativas de mejoramiento de las propiedades de las poliimidas basadas en ... 4,4'-diaminotrifenilmetano**

CAPITULO 4 "Conclusiones "

BIBLIOGRAFIA

GLOSARIO

ABREVIATURAS

APA	Ácido Poliámico
BTDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico
BPDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico
BSDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfotetracarboxílico
DA-TPM	4,4'diaminotriphenilmetano
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
IR	Espectroscopía de infrarrojo
NB	Nitrobenzono
NMP	1-Metil-2-pirrolidona
ODPA	Dianhídrido 4,4' oxidifáltico
PI	Poliimida aromática lineal
PI-TPM	Poliimididas aromáticas basadas en 4,4'diaminotriphenilmetano
PMDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-benzentetracarboxílico (piromelítico)
RMN	Resonancia magnética nuclear
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametiletilediamina
TMS	Trimetilsilano
$\tau_{5\%}$	Pérdida del 5% de peso en aire durante el TGA
σ_B	Esfuerzo de tensión a la ruptura
ϵ_B	Elongación a la ruptura

*MEMBRANAS POLIIMIDICAS PARA
ENDULZAMIENTO DE GAS
NATURAL*

INTRODUCCIÓN

Durante el transcurso del Siglo XX, las condiciones de vida de la humanidad han cambiado radicalmente. Este cambio provino del desarrollo de innumerables satisfactores cuyos insumos básicos son los energéticos, y como resultado de los avances científicos y tecnológicos en relación a las fuentes y formas de generación de energía. Las diferencias de bienestar social entre las naciones y dentro de cada una de ellas, depende principalmente de su capacidad para asegurar un abasto seguro y confiable de energéticos.

Dada la creciente demanda de energéticos así como de su alto costo, actualmente se buscan encontrar alternativas viables a los combustibles tradicionalmente utilizados. Una de las alternativas que se ha planteado, es el uso del gas natural.

El gas natural como se extrae de los pozos petroleros, contiene cantidades significativas de contaminantes como nitrógeno, bióxido de carbono, vapor de agua y azufre; que disminuyen su calidad como combustible. Además de otros gases como etano, butano y propano, todos estos de interés comercial. De ahí la importancia de poder contar con procesos de separación eficientes y de bajo costo.

Dentro de la industria química, el costo económico en operaciones de separación es del orden del 40 al 50% de la inversión total. Para la industria petroquímica y de refinación de petróleo va de 50 a 90% y se ha estimado que un 70% de la energía utilizada por la industria petroquímica y de refinación se consumen en operaciones de separación.

Las opciones con que se cuenta para separar mezclas gaseosas, caen dentro de los siguientes grupos: métodos criogénicos, absorción y a últimas fechas los procesos de separación por membrana. Este último método esta despertando gran interés, debido a las ventajas que ofrece frente a los otros procesos. Entre estas están: la facilidad para poder combinarse con otros procesos ya existentes, implicando con esto una disminución considerable en costos, tanto de instalación como en operación debido a su mínimo consumo de energía, alta seguridad de operación y bajo impacto ambiental.

A pesar de que desde el siglo XIX, se conocía el hecho de que los gases son capaces de atravesar selectivamente una membrana. No fue si no hasta la Segunda Guerra Mundial cuando se empezaron a desarrollar las primeras aplicaciones dentro del proyecto Manhattan, construyéndose en 1942 una planta de difusión de gas en Oak Ridge. La comercialización de las membranas de separación de gases comenzó hace unos 20 años cuando Monsanto lanzo al mercado una membrana de separación de hidrógeno. Posteriormente otras compañías como la DuPont también han estado desarrollado membranas de separación de gases.

Resulta por demás mencionar la importancia que para cualquier país tiene, el poder desarrollar tecnologías propias que le permitan estar en condiciones de competir con otros países y no depender como tradicionalmente a sido, del apoyo tecnológico o intereses de los países altamente industrializados. En este sentido, en la Universidad Nacional Autónoma de México en el Instituto de Investigación en Materiales, se han

estado haciendo estudios encaminados al desarrollo de membranas de separación de gases, concretamente los relativos a procesos de endulzamiento de gas natural.

Las membranas de separación de gases pueden ser de diferentes tipos y materiales, las mas conocidas están hechas de polisulfonas, acetato de celulosa, hule silicon y poliimidias. A esta ultima familia pertenecen los polimeros objeto de el presente trabajo.

Los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

- La síntesis y caracterización de polimeros que permitan la obtención de membranas a partir de poliimidias.
- La Evaluación de las propiedades de transporte de los polimeros obtenidos y su comparación con las que exhiben las membranas comerciales ya existentes.

Capítulo 1

"Antecedentes"

1. PANORAMA ACTUAL DE MÉXICO EN MATERIA ENERGÉTICA

Actualmente el petróleo satisface la mayor parte del consumo mundial de energía primaria y se espera continuará haciéndolo en un 40% durante el periodo 1999- 2020, aunque en muchos países se dará un cambio hacia el consumo de gas natural y otros combustibles, particularmente en la generación de electricidad. Es precisamente en el sector energético, donde México tiene comparativamente con otros países ciertas ventajas, entre las que destacan ser el noveno lugar en reservas petroleras, el quinto en producción de petróleo-empresa, el noveno en producción de gas natural y el sexto en producción de electricidad, según el World Economic Forum. Sin embargo estas ventajas solo serán importantes en la medida en que se desarrolle la infraestructura necesaria para su aprovechamiento.

Pese a la alta participación que tiene el petróleo crudo en la oferta total de energía (Tabla 1.1) la oferta de gas natural aumentó 20.7 % en el periodo de 1995 al 2000.

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	tmca (%) 2000/1995	Incremento (%) 1995-2000
Hidrocarburos	7216	7947	8383	8562	8355	8597	3.6	19.1
Electricidad primaria	435	467	440	412	502	496	2.7	14
Biomasa	331	332	434	347	344	342	0.7	3.3
Carbón	173	191	190	199	204	227	5.7	31.2
Total	8156	8937	9355	9520	9405	9662	3.5	18.5

Tabla 1.1 Producción de energía primaria en México (en Petajoules). Datos según "Balance nacional de energía 2000". SENER. tmca: tasa media de crecimiento anual

Membranas poliméricas para endulzamiento de gas natural

1.1 Demanda de energía

Durante el año 2000, la demanda total de energía primaria incluyendo el consumo nacional y las exportaciones, alcanzó 10,476 PJ y aumentó 22% respecto a 1995.

No es de extrañar que en los últimos años en nuestro país, producto de el continuo aumento en la demanda de energéticos tal como se muestra en las tablas 1.2 y 1.3. Se este buscando desarrollar fuentes alternas de energía, así como un uso mas racional de estos recursos.

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	tmca (%) 2000/1995	Incremento (%) 1995-2000
Hidrocarburos	4333	4506	4511	4597	4670	4541	0.9	4.8
Electricidad primaria	435	467	440	412	502	496	2.6	13.9
Biomasa	330	331	341	346	343	341	0.7	3.3
Carbón	210	240	241	246	250	258	4.2	22.8
Total	5308	5544	5532	5600	5766	5635	1.2	6.2

Tabla 1.2 Consumo nacional de energía primaria en México (Petajoules), tmca :tasa media de crecimiento anual. Fuente "Balance Nacional de Energía 2000". SENER.

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	tmca (%) 2000/1995	Incremento (%) 1995-2000
Transporte	1399	1419	1478	1527	1548	1614	2.9	15.4
Industrial	1255	1283	1288	1321	1242	1234	-0.3	-1.7
Residencial, comercial y publico	816	838	841	869	805	837	0.5	2.6
Agropecuario	94	101	107	107	117	116	4.3	23.5
Total	3564	3640	3714	3823	3712	3801	1.3	6.7

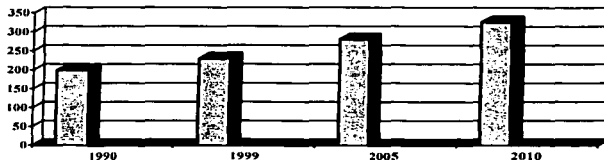
Tabla 1.3 Consumo final de energéticos por sector en México (Petajoules), Balance Nacional de Energía 2000, SENER.

1.2 EL GAS NATURAL

Durante la última década, el gas natural pasó de ser un combustible marginal a un insumo esencial de la economía moderna, principalmente por la combustión limpia y su eficiencia energética. En los próximos años, el gas natural será la fuente de energía primaria que aumentará más rápido en todo el mundo, manteniendo una tasa de crecimiento de 3.2% anual durante el periodo 1999-2010, más de dos veces superior a la tasa de crecimiento del carbón. Se proyecta que el consumo de gas natural seco, pase de 230.1 miles de millones de pies cúbicos (mmpcd) a 327mmpcd en 2010, principalmente para la generación de energía eléctrica. El gas natural es considerado cada vez más como la mejor alternativa para su uso en el subsector eléctrico, debido a su alta eficiencia en plantas de ciclo combinado y porque su combustión es más limpia que la del carbón o el petróleo. El gas natural se plantea como la elección más atractiva para los países interesados en reducir el efecto invernadero.

El uso del gas natural licuado (GNL) es una oportunidad para diversificar las fuentes de suministro de energía en los próximos años. El crecimiento en la demanda de gas natural, la disponibilidad de oferta mundial de GNL y los menores costos se han combinado para mejorar las condiciones del GNL, tanto que por primera vez en 20 años, otros países pueden tener una mayor accesibilidad en términos económico para importarlo.

Membranas poliméricas para endulzamiento de gas natural



Gráfica 1.1 Consumo mundial de gas natural seco 1990-2010 (miles de millones de pies cúbicos diarios). Fuente : International Energy Outlook 2001.

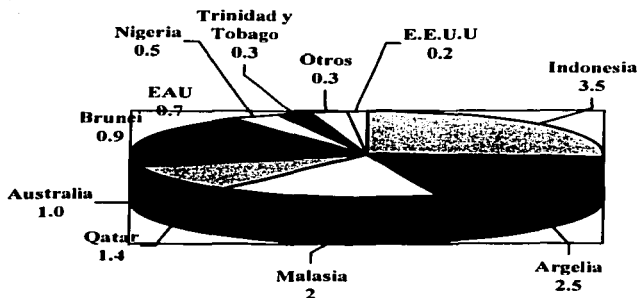
Uno de los factores a favor del gas natural es la abundancia de sus reservas, las cuales son mayores que las del petróleo. Sin embargo, para su total aprovechamiento son necesarias importantes inversiones en tecnología e infraestructura para su extracción.

A largo plazo y ante el crecimiento potencial en la demanda de gas natural. Se deberán implementar medidas que permitan garantizar la demanda del mercado. En este sentido más que incrementar la actividad en las regiones tradicionalmente explotadas, se debe fomentar la actividad exploratoria en otras reservas como las aguas profundas del Golfo de México, la zona del Atlántico de Canadá y el Ártico.

Tal como se muestra en la gráfica 1.2 el comercio de GNL es de un volumen considerable, siendo este una fuente importante de divisas para aquellos países que poseen la tecnología necesaria para su explotación; tal es el caso de países como Indonesia, Argelia, Malasia entre otros. En México por desgracia, no se cuenta con la infraestructura adecuada para procesar el gas natural y es necesario importarlo de Estados Unidos. Esto resulta alarmante, si consideramos que el gas natural que se genera

Membranas polimídicas para endulzamiento de gas natural

en México se reinyecta a los pozos petroleros para mantenerlos presurizados o es quemado.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 1.2 Exportación mundial de gas natural(miles de millones de pies cúbicos diarios)

Durante el periodo 2000-2010, el crecimiento alcanzará una tasa media anual de 8.1% en el mercado nacional de gas natural. Ello implicará un fuerte crecimiento en la demanda, del orden de 2.3 veces superior al registrado en el periodo 1991-2000.

Los factores que impulsaron la demanda fueron son los siguientes:

- Los planes de expansión del sector eléctrico, a partir de tecnologías de ciclo combinado

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

- La entrada en vigor de normas ambientales, que limitan la emisión de contaminantes y que inducen al uso intensivo de combustibles más limpios, especialmente en zonas caracterizadas como críticas
- El impulso a la promoción de inversiones en el desarrollo de infraestructura de gas natural en relación con su transporte, almacenamiento y distribución .

El motor del crecimiento en la demanda de gas natural, radica principalmente en el aumento de la generación de electricidad en centrales de ciclo combinado, que han marcado un nuevo rumbo en favor de este combustible; tanto por requerir menores inversiones, como por ofrecer una mayor eficiencia térmica. Además de la reducida emisión de contaminantes atmosféricos, en comparación con otros combustibles fósiles como el carbón y el combustóleo. Se tiene previsto que el uso de este energético en la generación de electricidad pase de 22.3% en 2001, al 61.1% en 2010.

1.2.1 Procesamiento de Gas Natural

El gas natural está constituido principalmente por metano, con proporciones menores de otros hidrocarburos como son: etano, propano, butano, pentano. Además de otros gases como son: dióxido de carbono, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y helio. En la tabla 1.4 se presentan algunos de valores típicos de composición de gas natural.

Por razones de seguridad, el gas natural que se transporta a través de redes de distribución, esta controlado en un intervalo muy estrecho en cuanto a su capacidad calorífica entre los 950 y los 1050 Btu/ft³ .

Membranas polimídicas para endulzamiento de gas natural

Componente	% en mol
Metano	43.48-80.39
Etano	10.03-12.651
Propano	4.298-5.294
Butano	0.524-2.361
Pentano	0.144-0.949
Hexano	0.07-0.897
CO ₂	0.066-3.148
N ₂	1.483-30.50
Poder calorífico	945-1164 (Btu/ft ³)
Densidad	0.586-0.695

Tabla 1-1. Composición típica de gas natural, Gas engineers Handbook, American Gas Association, Industrial Press, New York, 1965

El objetivo del procesamiento del gas natural es eliminar:

- Los componentes corrosivos como son el agua y el ácido sulfhídrico, este último también por su carácter contaminante-
- Los que reducen el poder calorífico tales como el dióxido de carbono y el nitrógeno-
- Los que forman depósitos sólidos a bajas temperaturas -nuevamente agua y dióxido de carbono- para después separar los hidrocarburos más pesados que el metano, que constituyen materias primas básicas para la industria petroquímica.

Las etapas normales en el procesamiento del gas natural son la deshidratación que implica la eliminación de agua, usualmente con adsorbentes sólidos como alúmina o mallas moleculares; la eliminación de ácido sulfhídrico y dióxido de carbono con soluciones absorbentes en un esquema similar al descrito para los procesos de endulzamiento de gas de refinería; la recuperación criogénica de etano e hidrocarburos más pesados -condensación de estos componentes- a bajas temperaturas del orden de

-100°C; y por último la destilación fraccionada de los líquidos condensados. Otras etapas complementarias son el fraccionamiento de los hidrocarburos recuperados y la conversión del ácido sulfhídrico en azufre.

1.3 SEPARACIÓN POR MEMBRANA

1.3.1 Principios de operación de los procesos de separación por membrana

Una membrana consiste básicamente en una barrera, por lo general de material polimérico, que separa dos fluidos con concentraciones diferentes de una determinada sustancia. Esto es posible debido a que la membrana es permeable - permite el paso - con respecto a la sustancia de interés, permitiendo la difusión a través de esta. Haciendo posible así su extracción, de la corriente que la contenía inicialmente

Las películas poliméricas que con ciertas modificaciones son usadas como membranas de separación, pueden ser entendidas como un conjunto de regiones cristalinas y amorfas entremezcladas. Las regiones cristalinas presentan estructuras regulares que hacen muy difícil la difusión de cualquier sustancia a través de ellas y son consideradas impermeables. No así las regiones amorfas que son las que pueden permitir el paso a determinadas moléculas, dependiendo de su tamaño e interacciones a nivel molecular.

1.3.2 Ventajas y aplicaciones de los procesos de separación por membrana

El uso de técnicas de separación por membrana de líquidos o gases resulta muy válido, para separar mezclas de compuestos con propiedades físicas y químicas similares, mezclas de isómeros y mezclas que contienen sustancias térmicamente inestables. Este

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

tipo de procesos es particularmente útil como medio de separación, cuando otras más convencionales no son económicamente recomendables para obtener determinadas especificaciones de algún producto. También suele emplearse complementando a otras técnicas más clásicas.

Las ventajas de un proceso de separación con membranas son:

- Tratamiento suave; normalmente se trabaja a bajas temperaturas.
- Ahorro de espacio; los equipos suelen ser pequeños
- Bajo costo relativo de energía; normalmente el gasto energético principal es el de bombeo de sustancias.
- Facilidad de montaje, desmontaje y operación.

Las desventajas son:

- El costo elevado de las membranas.
- Problemas de obstrucción de poros; la membrana normalmente va perdiendo eficacia a lo largo de la operación

1.4 Membranas de separación

En una membrana se da el paso selectivo de sustancias a través de ella; esta selectividad permitirá enriquecer o empobrecer una corriente o carga en una o varias sustancias. Este hecho aparentemente simple involucra muchos factores a tomar en cuenta, como son: el material y la morfología de la membrana, la temperatura de operación y el arreglo mecánico del equipo de separación, entre otras. Mas adelante se hablara en detalle de cada uno de estos aspectos.

Membranas poliméricas para endulzamiento de gas natural

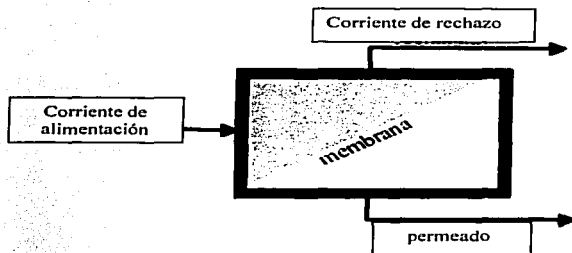


Fig. 1.1 Esquema básico de un proceso de separación con membranas: la alimentación se introduce en un módulo donde existe una membrana. De este módulo emergen dos corrientes: el rechazado, que contendrá las sustancias que no lograron pasar a través de la membrana y el permeado que contiene las sustancias que sí pueden pasar a través de la membrana.

La selectividad de una membrana frente a una sustancia, esta dada por dos elementos distintos. Dependiendo de los factores en base a los cuales se modela su funcionamiento, puede ser por:

- Tamaño; la membrana es una estructura porosa, las sustancias más grandes que el tamaño de estos poros no podrán pasar a través de la misma.
- Afinidad química; si una sustancia se solubiliza fácilmente en la membrana podrá atravesarla, el en caso contrario no.

El flujo de una sustancia a través de una membrana, se lleva a cabo por que existe una "fuerza impulsora", es decir algo que mantiene al sistema fuera del equilibrio como puede ser un gradiente de presión. El flujo intenta compensar este desequilibrio, siendo de interés para el diseñador mantener este desequilibrio y garantizar así la separación de los componentes de la corriente inicial. Ello no obstante tiene unos límites marcados por la 3a ley de Onsager, que de forma poco escrupulosa podría enunciarse como: "Cuanta

más densidad de flujo exista a través de una membrana, peor será la eficiencia energética del proceso".

1.5 CARACTERIASTICAS DE LAS MEMBRANAS USADAS EN SEPARACION DE GASES

1.5.1 Características de las membranas.

El empleo de las primeras membranas estaba muy limitado porque además de tener malas propiedades mecánicas, tenían bajas selectividades al separar dos gases y sus flujos específicos de permeación eran muy bajos. Este problema de flujo específico bajo, se debía a que eran de gran espesor 25.4 μm o mayores.

Posteriormente el uso de membranas asimétricas, de las cuales se hablara en detalle mas adelante, ha permitido el incremento de el flujo específico miles de veces mas que en las membranas originales de 25.4 μm de espesor. Este tipo de membranas incluyen una piel muy delgada pero densa de un lado, soportada por una subestructura porosa. La piel delgada tiene espesores cercanos a los 0.1 μm y el espesor del soporte poroso está entre los 25 y 100 μm . En la actualidad entre los materiales mas usados están: polisulfonas recubiertas por hule silicón, acetato de celulosa y acetatos de celulosa modificados, paliamidas o poliimidas aromáticas y copolímeros silicón-policarbonato sobre un soporte poroso.

1.5.2 Aspectos generales de la permeabilidad en las membranas.

La predicción precisa de la permeabilidad de gases en las membranas generalmente no es posible y se requieren valores experimentales. Los datos experimentales para los gases más comunes de algunas membranas aparecen en la Tabla 1.6. Nótese las amplias diferencias entre las permeabilidades de varios gases para cierta membrana.

Material	Temp. (° C)	Permeabilidad P _A			$\frac{cm^3 \cdot cm}{s \cdot cm^2 \cdot cmHg} \times 10^{10}$		
		He	H ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Hule silicon	25	300	550	800	2700	500	250
Hule natural	25	31	49	30	131	24	8.1
Polycarbonato (Lexane)	25-30	15	12		5.6, 10	1.4	
Nylon 66	25	1			0.17	0.034	0.008
Polyester (permasep)			1.65	0.035	0.31		0.031
Silicon- policarbonato (57 % silicón)	25		210		970	160	70
Teflón FEP	30	62		1.4			2.5
Etil celulosa	30	35.7	49.2	7.47	47.5	11.2	3.29
Poliestireno	30	40.8	56	2.72	23.3	7.47	2.55

Tabla 1.6 Permeabilidades de varios gases en membranas. Geankoplis.

Por otra parte, se ha encontrado que la operación a altas temperaturas con frecuencia degrada las membranas. Cuando se tiene una mezcla de gases, la reducción de permeabilidad de un componente puede llegar hasta un 10%, lo que ocurre a menudo. En muy pocos casos se han observado reducciones mayores; por lo tanto cuando se tenga una mezcla de gases, hay que obtener los datos experimentales a fin de establecer si existe alguna interacción gaseosa. La presencia de vapor de agua puede tener efectos similares en las permeabilidades y causar posibles daños a las membranas.

1.6 Formulación general del problema

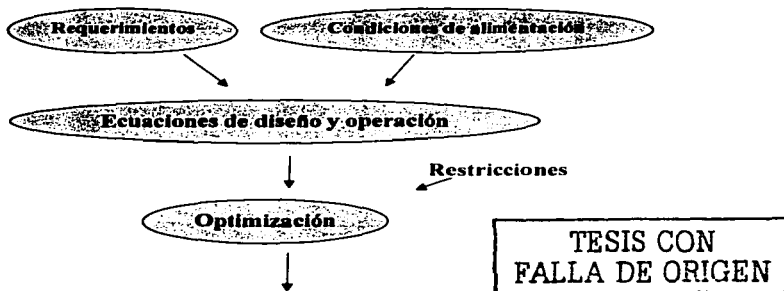
Desde el punto de vista ingenieril, para obtener una separación óptima en términos económicos, deberán definirse dos grandes grupos de variables:

- Variables de diseño; estas variables no pueden ser modificadas durante la operación, básicamente estamos hablando de la naturaleza de la membrana y la superficie de ésta.
- Variables de operación; son aquellas que dentro de unos márgenes razonables, sí pueden ser modificadas durante la operación, por ejemplo el gradiente de presiones en ambos lados de la membrana, la razón de recirculación etc.

Ambos tipos de variables se deben especificar en la etapa de diseño, en función de los requerimientos exigidos al proceso. Estos requerimientos vendrán especificados por un enunciado tipo:

- ¿Qué se necesita para obtener una cantidad determinada de permeado o rechazo, con una concentración determinada, a partir de un caudal de alimentación dado con tal o cuál composición?

Un enunciado de este tipo ya permite plantear los balances de materia que siempre deben ser las primeras ecuaciones en ser resueltas. Con estas ecuaciones -las cuales deberán plantearse y resolverse tantas como sustancias intervengan en el proceso- deben quedar totalmente definidas las tres corrientes. En la figura 1.2 se plantea a grandes rasgos este proceso.



VARIABLES DE OPERACIÓN O DE DISEÑO Y OPERACIÓN

Figura 1.2

Una vez obtenidas las ecuaciones, mediante instalaciones a nivel planta piloto será posible determinar las variables de diseño y condiciones de operación, o bien determinar para una instalación ya construida el efecto del cambio de una o varias condiciones de operación.

1.7 ARREGLOS TÍPICOS DE LAS MEMBRANAS EN LOS EQUIPOS DE PERMEACION DE GASES

1.7.1 Membranas planas.

Se usan principalmente con fines experimentales para la caracterización de la permeabilidad de la membrana. Los módulos son fáciles de fabricar y el empleo y áreas de las membranas están bien definidos. En algunos casos los módulos se apilan juntos como un emparedado de capas múltiples o un filtro prensa de placas y marcos. La mayor

desventaja de este tipo de arreglo es que el área de membrana es muy baja por unidad de volumen del separador. Las membranas comerciales planas se emplean a fin de producir aire enriquecido en oxígeno para aplicaciones médicas individuales.

1.7.2 Membranas enrolladas en espiral.

Esta configuración mantiene la simplicidad de fabricar membranas planas, en tanto que se incrementa de manera notoria el área por unidad de volumen de separador, hasta 100 ft²/ft³ (328 m²/m³) mientras disminuye la caída de presión. El sistema está diseñado en forma de un sandwich de cuatro hojas engrapadas alrededor de una carcasa central de un tubo perforado colector. Las cuatro hojas consisten en: una hoja superior que sirve de tamiz abierto para el canal de alimentación, una membrana, un cinturón poroso enrollado para el canal de permeado, y otra membrana como se muestra en la Fig. 1.3. El elemento en espiral es de 100 a 200 mm de diámetro y tiene entre 1 a 1.5 m de largo en dirección axial. Antes de enrollarse, las hojas planas miden de 1 a 1.5 m y de 2 a 2.5 m. El espacio entre las membranas -una malla abierta para la alimentación- es cercano a 1 mm y el espesor del rollo poroso -para el permeado- se aproxima a 0.2 mm.

Todo el elemento en espiral se localiza dentro de una cubierta metálica. La alimentación del gas entra por la parte izquierda de ésta, donde pasa al canal de alimentación y fluye a través de éste, en dirección axial a la espiral hacia el extremo derecho del sistema Fig. 1.4. Finalmente sale el gas residual y deja la cubierta en este punto. La corriente de alimentación, la cual se encuentra en el canal de alimentación, permea perpendicularmente a través de la membrana. Esto permea el flujo a través del canal de

Membranas polimidicas para endulzamiento de gas natural

permeación en dirección perpendicular a la corriente de alimentación hacia el tubo perforado de colecta, donde deja el aparato en un extremo.

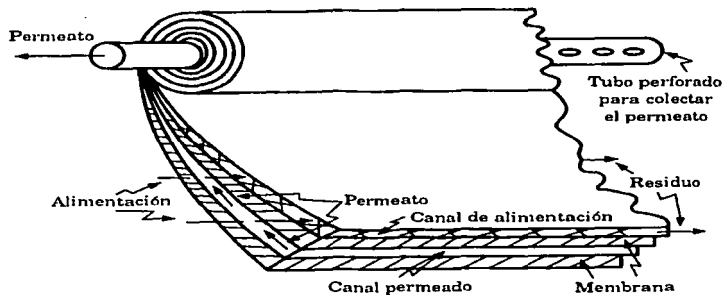
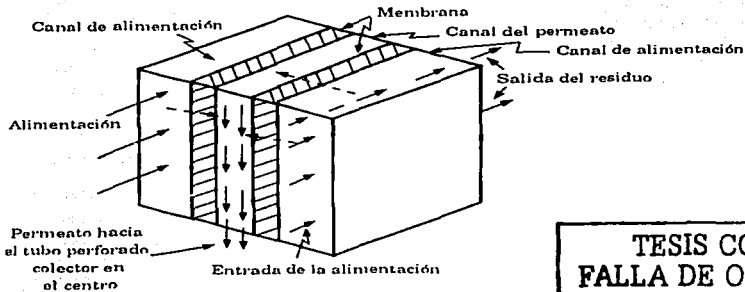


Figura 1.3 Elemento en espiral y ensamble

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ffig 1.4 Trayectoria de flujo para un separador en espiral

1.7.3 Membranas de fibras huecas.

Las membranas tienen la forma de una fibra hueca de diámetro muy pequeño. El diámetro exterior de 24 a 250 micras y espesor de pared entre 5 y 50 micras, con una longitud de 3 a 5 m. El módulo se parece a un intercambiador de coraza y tubos. Miles de tubos muy finos se unen a cada extremo en una placa de un tubo, el cual está rodeado de una coraza de metal con un diámetro de 0.1 a 0.2 m, de tal forma que el área de membrana por unidad de volumen es superior a $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Por lo general, la alimentación entra a alta presión en el lado de la coraza en un extremo y lo deja por el otro. Las fibras huecas están cerradas en un extremo del banco de tubos. El gas se permea dentro de las fibras y fluye a contracorriente al flujo del lado de la coraza y se colecta en una cámara donde termina el extremo abierto de las fibras; y la corriente de permeado sale del aparato.

1.8 PATRONES DE FLUJO EN SEPARACION DE GASES.

En un proceso de membranas un gas a alta presión se alimenta por un lado de la membrana y permea normalmente hacia la membrana. El permeado deja la membrana en dirección normal y se acumula en el lado de baja presión. Debido al alto coeficiente de difusión de los gases, los gradientes de concentración en la fase gaseosa en dirección normal a la superficie de la membrana son muy pequeños. Por lo mismo, las resistencias en las películas de gas comparadas con la resistencia de la membrana son despreciables. Esto significa que la concentración en la fase gaseosa en dirección perpendicular a la membrana es esencialmente uniforme, fluya o no gas paralelo a la superficie.

Si la corriente gaseosa fluye paralela a la membrana en un flujo esencialmente pistón, ocurre un gradiente de concentraciones en esta dirección. El lado del permeado de la membrana se puede operar de tal forma que la fase se mezcle por completo - concentración uniforme o cuando la fase está en flujo pistón. El lado de la alimentación a alta presión puede tener un flujo pistón. El flujo a contracorriente o en paralelo puede usarse cuando ambos lados están en flujo pistón. Por lo tanto, los modelos teóricos deben derivarse por separado para los diferentes tipos de operación.

1.8.1 Patrones de flujo ideales

Al derivar modelos teóricos ideales para separación de gases por membranas, se suponen condiciones isotérmicas y una caída de presión despreciable en la corriente de alimentación y corriente del permeado. También se supone que los efectos de la presión

Membranas poliimidicas para endulzamiento de gas natural

total y/o la composición del gas son despreciables y que la permeabilidad de cada componente es constante -es decir, no existen interacciones entre compuestos diferentes-

Algunos de los patrones de flujo idealizados mas importantes, se muestran en la figura 1.5. Estos darán origen a modelos matemáticos específicos para cada caso.

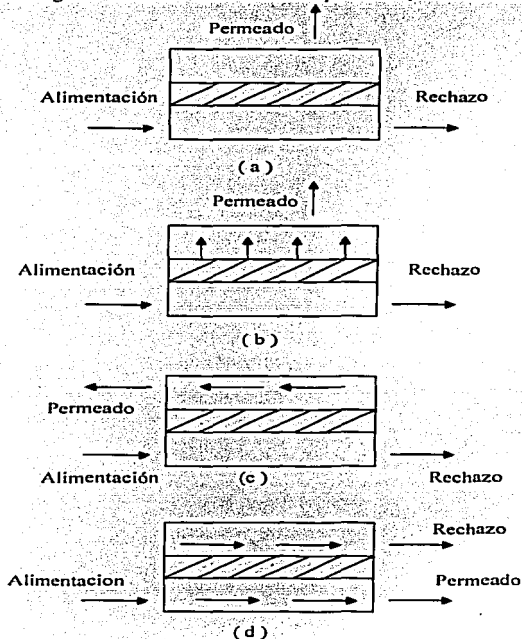


Fig 1.5 Patrones de flujo en procesos de separación por membrana

En la Figura 1.5 a, se supone mezcla completa para la cámara de alimentación y la cámara del permeado. Como en un tanque agitado continuo, las composiciones del rechazo o residuo y del producto o permeado son iguales a sus composiciones uniformes en las cámaras.

Un patrón ideal de flujo cruzado se muestra en la Fig. 1.5b, donde la corriente de alimentación se encuentra en flujo pistón y el permeado fluye en dirección normal alejándose de la membrana sin mezclados. Puesto que la composición de alimentación varía a lo largo de este patrón de flujo, la concentración del permeado local también varía con el trayecto de la membrana.

En la Fig 1.5c, ambas corrientes alimentación y permeado se encuentran en flujo pistón a contracorriente. La composición de cada corriente varía a lo largo de su patrón de flujo. El flujo en paralelo de la alimentación y del permeado se muestra en la Fig. 1.5d.

1.9 MODELOS DE DISEÑO EN PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES

Básicamente el cuerpo de las ecuaciones que se manejan, pretenden relacionar el flujo de una sustancia cualquiera a partir de la membrana con diversos parámetros. Para cada tipo de separación -ultrafiltración, ósmosis etc.- existen problemas específicos. Sin embargo hay una serie de ecuaciones comunes a todos los procesos de separación por membrana, que permiten al diseñador con cierto margen de confianza predecir el comportamiento que tendrá el proceso, según las condiciones de operación que se presenten.

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

En general se manejan dos grandes modelos:

- El modelo de poros; que considera que las membranas son porosas, es decir, que las sustancias pasan a través de ella infiltrándose entre los poros de la misma .
- El modelo de absorción-difusión; que describe la transferencia en función de la "afinidad" que tengan las moléculas por el material de la membrana y por la facilidad con que esta moléculas se difunden a través de esta . Este modelo no considera explícitamente la porosidad de la membrana, si nó que la trata como si fuera un material homogéneo.

Convendrá usar un modelo u otro según se puedan explicar los resultados experimentales obtenidos, de la forma mas simple posible.

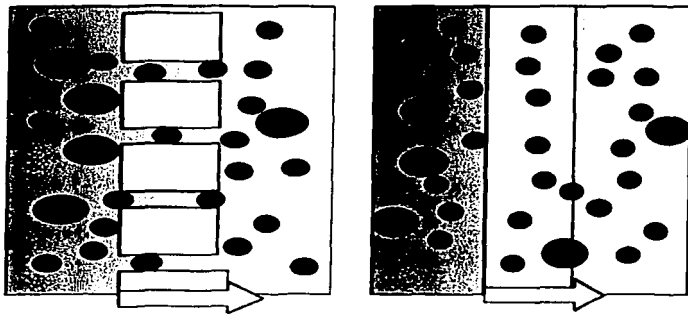


Fig 1.6 En la figura de la izquierda se representa cómo se imagina el flujo a través de poros: las moléculas pequeñas (azules) son las únicas que pueden pasar desde el rechazado hasta el permeado. En el modelo de la derecha el flujo difusional: la membrana absorbe preferentemente unas moléculas, las cuales por un gradiente de concentración, presión o campo eléctrico se mueven hacia la derecha.

Parece que la tendencia actual es utilizar el modelo de solubilidad-difusión incluso para describir las diversas variantes de la filtración. Hay que tener en cuenta no obstante que el modelo de poros siempre es aplicable en cuanto a que todos los cuerpos sólidos son en mayor o menor grado porosos.

1.10 TIPOS DE FLUJO Y ECUACIONES PARTICULARES

Se a mencionado anteriormente los diferentes patrones de flujo que existen, no debiendo confundirse con los *tipos de flujo*. Este ultimo punto hace referencia, al comportamiento que presenta el movimiento de las moléculas al interior de la membrana y no al arreglo mecánico del equipo de separación .

Entre los diferentes tipos de flujo se tiene: flujo convectivo, difusional, a través de poros y a traves de lechos de particulas.

1.10.1 Flujo convectivo

El significado intuitivo del flujo convectivo es el de "arrastre", es decir. Las moléculas de "i" son llevadas por el flujo de las moléculas circundantes al igual que sucedería con una barca en el lecho de un río.

El flujo convectivo de una especie "i" se obtiene de la ecuación:

$$N_c(i) = c_i v^*$$

donde $N_c(i)$ es la densidad de flujo convectivo ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), c_i la concentración de la especie "i" y v^* la *velocidad molar local media*, que se define respecto un sistema de

coordenadas fijas.

$$v^* = \frac{\sum_j c_j v_j}{\sum_j c_j}$$

1.10.2 Flujo difusional

En este caso lo que fuerza a las moléculas a moverse es un gradiente de concentraciones, o de presión. Este flujo viene descrito por la fórmula general:

$$N_d(i) = -u_i c_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx}$$

Donde u_i es un coeficiente de proporcionalidad denominado "movilidad absoluta", c_i la concentración de la especie y μ_i el potencial químico en una posición dada (aquí sólo se tiene en cuenta una dirección en la que el potencial puede variar, lo cual es una suposición que normalmente se hace en todos los tratamientos matemáticos referidos a membranas). El signo negativo indica que el flujo va en sentido contrario a este gradiente (p. ej. si en el sentido + el potencial químico crece y por tanto $d\mu/dx > 0$ por la fórmula anterior N_d tendrá signo negativo).

La traducción es, que habrá tanto más flujo de una especie cuanto más especie haya y más lejos se encuentre el sistema del estado de equilibrio. Recuérdese que un sistema se encuentra en equilibrio cuando los potenciales químicos de las sustancias son los mismos en todo el sistema.

Recordando la definición de potencial químico:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P^*) + V_i dP + RT \ln(a_i)$$

donde $\mu_i^*(T, P^*)$ es el potencial químico de la especie i a la temperatura de trabajo y presión de referencia P^* , V_i es el volumen molar, a_i la actividad, μ el potencial.

Sustituyendo en la ecuación general de flujo difusivo:

$$N_d(i) = -u_i c_i (V_i dP/dx + RT d \ln(a_i)/dx)$$

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

Esta fórmula permite identificar dos tipos de fuerza impulsora, una parte que corresponde a el gradiente de presión y otra que corresponde a un gradiente de actividades -lo cual suele significar gradiente de concentraciones-

Nótese que todavía habría otra fuerza impulsora: la temperatura, esta no ha sido considerada en cuanto se ha supuesto implícitamente que los sistemas estudiados son isotérmicos, no debiéndose considerar entonces la variación de potencial químico estándar con la temperatura.

La ecuación fenomenológica de flujo difusivo constituye de hecho, un caso particular de un formalismo más amplio descrito por las ecuaciones de Onsager.

De hecho se prefiere trabajar con una formulación alternativa que evite tener que expresar el flujo difusivo en función de la movilidad absoluta. La movilidad absoluta se define como el cociente:

$$u_i = \frac{D_i}{RT}$$

donde D_i es el coeficiente de difusión para la especie 'i'. Mediante esta maniobra, en ausencia de gradientes de presión y suponiendo coeficientes de actividad iguales a la unidad ($\gamma_i=1$: actividad = concentración), el flujo difusivo concuerda con la primera ley

de Fick:

$$N_d(i) = -u_i \cdot c_i \cdot R T \frac{d \ln(a_i)}{dx} \quad P, \varphi = \text{cte.}$$

$$N_d(i) = -u_i \cdot c_i \cdot R T \frac{d \ln(c_i \gamma_i)}{dx}$$

$$N_d(i) = -u_i \cdot c_i \cdot R T \frac{dc_i}{dx} \quad \gamma_i = 1$$

$$N_d(i) = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

1.10.3 Flujo a través de poros

En todas las situaciones prácticas el flujo de sustancias a través de poros puede considerarse de naturaleza laminar. Entonces el flujo másico total a través de los poros puede obtenerse fácilmente a partir de un balance de energía mecánica:

Para fluidos incompresibles queda reducido a :

$$\Delta P/\rho = \Sigma F$$

Donde ΔP es el gradiente de presión entre ambos lados de la membrana, ρ la densidad del fluido y ΣF las pérdidas de fricción por unidad de tiempo y masa en el poro.

La ΣF se relaciona con diversos parámetros según la ecuación de Fanning:

$$\Sigma F = (4f) \frac{L}{d} \frac{v^2}{2}$$

Donde $4f$ es el denominado factor de Fanning, L es la longitud equivalente del poro, d el diámetro hidráulico de este poro y v la velocidad de circulación.

Si el régimen es laminar, puede demostrarse a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille que el factor $4.f$ está relacionado con el número de Reynolds por:

$$4f = \frac{64}{Re}$$

de donde resulta que la densidad de flujo másico en una membrana:

$$N_{\text{poros}} = \frac{\rho \cdot d^2 \cdot \Delta P}{32\eta \cdot L} \cdot n_{ps}$$

Donde ρ es la densidad del fluido, η la viscosidad y n_{ps} el número de poros por unidad de superficie.

Membranas polimídicas para endulzamiento de gas natural

En el caso de fluidos incompresibles la densidad es constante a lo largo del poro, no obstante, en el caso de fluidos compresibles esta densidad es variable y suele suponerse para ella una densidad media entre la que posea el gas a ambos lados de la membrana, entonces, para fluidos incompresibles la ecuación anterior queda reducida a la ecuación fenomenológica de D'Arcy:

$$N_{\text{poros}} = k \frac{\Delta P}{\eta}$$

Donde el término 'k' agrupa las características propias de la membrana y la densidad del fluido.

En el caso de fluidos compresibles, es quizá más conveniente expresar la densidad de flujo másico, en función de la presión media a ambos lados de la membrana. Recordando que para un gas ideal la densidad y la presión son dos términos directamente proporcionales, se puede escribir:

$$\rho = \frac{RT}{PM} P$$

Donde R es la constante de los gases ideales y PM el peso molecular de la mezcla gaseosa en el poro.

Con lo que se tiene una dependencia directa entre la densidad de flujo másico y la presión media a ambos lados de la membrana y por lo tanto de presiones.

En el desarrollo anterior se ha hecho la hipótesis de que los poros son cilíndricos y que tienen un diámetro igual. Algo que en las membranas reales no se llega a presentar; los poros son "tortuosos" y hay poros con diferentes tamaños. Existen sin embargo ecuaciones que son capaces de contemplar estos efectos. Otra alternativa es la de

determinar el valor de 'k' experimentalmente sabiendo que habrá una relación directa entre la densidad de flujo y el gradiente de presiones aplicado.

Esto tiene interés, pues en condiciones de operación poco comunes, cuando se manejan presiones muy bajas a ambos lados de la membrana, la ecuación de flujo no depende de la viscosidad, en este caso no tiene sentido hablar de ella, pues las moléculas apenas interaccionan entre sí. Ni de la presión media, esto se puede demostrar por medio de la teoría cinética de los gases. A este flujo especial se lo denomina flujo de Knudsen o flujo molecular.

1.10.4 Flujo a través de lechos de partículas

El estudio de este tipo de flujo tiene su interés en cuanto hay membranas que internamente presentan una disposición más similar a un empaquetado de partículas que a una estructura de canales porosos. Por otra parte, en un gran número de operaciones de separación de membranas se produce un proceso de ensuciamiento en la superficie. El flujo de sustancias a través de esta capa de suciedad puede describirse mediante las ecuaciones que describen el flujo a través de lechos de partículas

La ecuación descriptiva más utilizada en este problema es la de Kozeny-Carman, que tiene la forma:

$$N_{\text{lecho}} = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_p^2 \cdot \Delta P}{150(1 - \varepsilon)^2 \eta \cdot \rho \cdot L}$$

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

donde N_{lecho} es la densidad de flujo másico, ϵ es la porosidad (volumen vacío/volumen total), d_p el diámetro de las partículas que forman el lecho, ρ la densidad del fluido filtrado y L el espesor del lecho.

1.11 PERMEABILIDAD Y SELECTIVIDAD

Es un parámetro muy importante al que se hace referencia sobre todo en procesos de separación de gases. Se define como el producto:

$$\text{Permeabilidad} = (\text{Solubilidad}) \cdot (\text{Difusividad})$$

Las dimensiones de la permeabilidad P son las siguientes

$$P = \frac{(\text{cantidad de permeante}) \times (\text{espesor de película})}{(\text{área}) \times (\text{tiempo}) \times (\text{diferencia de presión a través de la película})} = \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

Aunque en la literatura se reportan permeabilidades con diferentes unidades, actualmente el uso del Barrer es muy utilizado para simplificar el manejo de dimensiones, así:

$$1 \text{ BARRER} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{stp}) \text{ cm} / \text{s cm}^2 \text{ cm Hg}$$

(stp) temperatura y presión estándar

La permeabilidad tiene su origen, en las siguientes consideraciones: En la fase de rechazo existe una concentración de un gas "i" dada por c_{iR} . En la fase permeado hay otra concentración c_{iP} . En la superficie de la membrana por el lado del rechazado y por el lado del permeado existen unas concentraciones \bar{c}_{iR} y \bar{c}_{iP} . Como se muestra en la figura 1.7

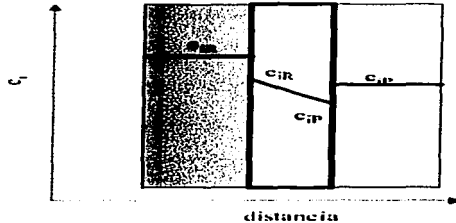


Fig 1.7 Evolución supuesta de la concentración de la especie "i" a lo largo de un sistema de membranas.

Siguiendo el modelo de difusión, se tiene que la densidad de flujo de "i" a través de la membrana vendrá dado por:

$$N_d(i) = - D_i \frac{d\bar{c}_i}{dx}$$

Donde \bar{D}_i y \bar{c}_i son el coeficiente de difusión y la concentración de "i" en el interior de la membrana. Suponiendo que el coeficiente de difusión no depende de la concentración de las especies, es decir, $\bar{D}_i = \text{cte}$ y teniendo en mente que en estado estacionario $N_d(i) = \text{cte}$., se obtiene que $d\bar{c}_i/dx = \text{cte}$. Ello significa que el perfil de \bar{c}_i es lineal a lo largo de la membrana. Integrando se tiene:

$$N_d(i) = \frac{D_i}{L} (c_{iR} - c_{iP})$$

donde L es el espesor de la membrana.

Esta ecuación no es muy útil, en cuanto que relaciona el flujo con las concentraciones en el interior de la membrana en vez de las concentraciones en las corrientes de rechazo y en el permeado. Puede suponerse generalmente sin demasiado error que las concentraciones en las fases fluidas y en la superficie de la membrana están en equilibrio

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

y que tal relación de equilibrio puede expresarse mediante una ecuación tipo Henry, de modo que:

$$c_{i,R} = S_i \cdot c_{i,r}$$

$$c_{i,p} = S_i \cdot c_{i,r}$$

donde S_i se define como la solubilidad de "i" en la membrana (sencillamente: a más concentración en una de las fases más concentración también en la otra fase). Con lo que la ecuación de transferencia queda finalmente:

$$N_d(i) = \frac{D_i S_i}{L} (c_{i,R} - c_{i,p}) = \frac{P_i}{L} (c_{i,R} - c_{i,p})$$

donde P_i es la permeabilidad.

La deducción anterior se ha hecho en base a las siguientes hipótesis simplificadoras:

- El coeficiente de difusión es independiente de la concentración
- Las concentraciones en las fases fluidas y en contacto con la membrana son las mismas que en el seno de las mezclas.

La permeabilidad de una membrana es solo uno de los requisitos que aquellos polímeros que se considere pueden ser usados como membranas de separación debe reunir. Además de esto la membrana debe ser "selectiva" es decir, que al paso de una corriente gaseosa a través de ella, alguno de los componentes pase más rápidamente que los otros, permitiendo con esto su separación. La selectividad se puede calcular como:

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j$$

Donde P_i y P_j es la permeabilidad del gas puro de las especies i y j . Esta ecuación aplica en el caso especial de que la presión absoluta del permeado es cercana a cero y el resultado es referido como factor de separación o selectividad ideal y es denotada por un asterisco (*).

1.11.1 Efecto del volumen libre en el proceso de permeación de gases

La difusión de un gas o permeabilidad esta controlada por la concentración y tamaño de los nanohuecos intramoleculares, los cuales en su conjunto forman el volumen libre en la matriz polimérica. Sin embargo el volumen libre no solo depende de la estructura química del polímero si no también de factores físicos tales como la densidad, cristalinidad y orientación de las cadenas producto del procesamiento del material.

En términos generales, la fracción de volumen libre (FFV) de un polímero, se define como

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

V = Volumen específico del polímero

V_0 = Volumen ocupado por las moléculas del polímero

El volumen específico corresponde al recíproco de la densidad del polímero, que puede determinarse mediante la técnica de columna de gradiente de densidad. Debido a que la medición directa de V_0 no es posible, esta cantidad generalmente se estima usando métodos de contribuciones de grupo. Entre los mas aceptados se encuentre el de Bondi quien demostró que para la mayoría de las moléculas orgánicas $V_0 \approx 1.3 V_w$, donde V_w es el volumen de Van der Waals de la molécula³⁷. Valores de V_w para los grupos mas comunes están disponibles en la literatura³⁸

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

De acuerdo con la teoría, el coeficiente de difusión está relacionado con $FFV^{39,40}$ y este a su vez con el coeficiente de permeabilidad. Es por eso que el enfoque para el desarrollo y perfeccionamiento de las membranas se basa en la modificación de su estructura química para controlar el volumen libre, la incorporación de grupos laterales y/o grupos puente específicos, para de esa forma controlar el diámetro de los nanohuecos para obtener los factores de separación más adecuados.

Aun cuando la estructura química como tal, es considerada como el factor predominante que controla la magnitud del coeficiente de permeabilidad. Es importante tomar en cuenta factores adicionales que afectan la difusión de los gases al interior de la matriz polimérica. Aunque todos están relacionados de una u otra manera con la FFV.

Se ha encontrado que el peso molecular del polímero, tiene un pequeño efecto en su permeabilidad. No así el grado de cristalinidad de un polímero semicristalino que reduce significativamente su permeabilidad, si comparamos esta con su correspondiente en el polímero amorfo. La morfología y la densidad de un polímero están estrechamente relacionadas, la alta cristalinidad de un polímero da como resultado un polímero denso y viceversa.

Un criterio cuantitativo adecuado para medir la cristalinidad o morfología de un polímero es la Difracción de Rayos X que pese a ser un tanto difícil su interpretación, genera buenos resultados. Una alternativa es la medición de la densidad, lo anterior debido a que la densidad puede ser considerada como una medida del volumen libre del polímero. En general a mayor densidad resulta menor la permeabilidad. De ahí que los procesos de extrusión y en general todos aquellos que tienden a orientar las cadenas

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

poliméricas tienen el efecto de aumentar la densidad y la cristalinidad reduciendo con ello su permeabilidad.

Por último sería conveniente señalar el efecto que la presencia de solvente remanente tiene en la estructura de la matriz polimérica. Este es un defecto de proceso, pero cuando se llega a presentar, puede funcionar como un plastificante y favorecer que las cadenas puedan llegar a tener un mayor grado de compactación disminuyendo su permeabilidad.

1.12 NATURALEZA DE LAS MEMBRANAS

Atendiendo a su naturaleza, las membranas se dividen en orgánicas e inorgánicas. En general las orgánicas son más fáciles de procesar y por lo tanto más baratas, mientras que las inorgánicas suelen ser más caras pero presentan ventajas tales como una mayor resistencia a agentes químicos agresivos, cambios bruscos de temperatura, radiación etc. Además de la posibilidad de ser producidos a gran escala para aplicaciones muy específicas, algo que no siempre se puede lograr con los polímeros orgánicos.

1.12.1 Membranas orgánicas

Los materiales más comunes son las poliamidas, el acetato de celulosa, las polisulfonas y las Poliimidas (estas últimas de especial interés en este trabajo)

El modo más común de preparación de membranas orgánicas es mediante el método de inversión de fases. Este método básicamente consiste en precipitar de forma controlada un polímero disuelto añadiendo un "no disolvente" a la disolución, de modo que el disolvente migra en el "no disolvente" y el polímero se va concentrando progresivamente.

La estructura correspondiente a estos tipos de membranas se muestra en la figura 1.8

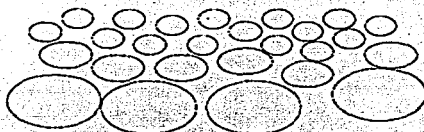


Fig 1.8 Las membranas asimétricas formadas por inversión de fase presentan una distribución de agregados variable según la profundidad considerada: a más profundidad mayor tamaño de agregados. La parte superior (con tamaño de poros más finos) es la que se pone en contacto con el rechazado.

A este tipo de membranas se les conoce con el nombre de membranas asimétricas. Este tipo de membranas poseen una zona que trabaja como un soporte poroso el cual provee de resistencia mecánica a la membrana, haciendo posible tanto su proceso de fabricación como la capacidad de soportar la diferencia de presiones impuesta por el proceso en que se utiliza. Sobre un lado de este soporte poroso se encuentra una delgada región de material, que es la que gobierna el transporte molecular y logra la separación. Esta delgada zona se conoce como *capa activa*.

La velocidad de transporte del gas a través de la membrana, es inversamente proporcional al espesor de la capa activa, tal como se muestra en la siguiente ecuación

$$Q = \frac{P \cdot A \cdot \Delta P}{L}$$

Q = Flujo de gas que pasa a través de la membrana (cm^3/s)

P = Coeficiente de permeabilidad ($\text{cm}^3 \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$)

L = Espesor de la membrana (cm)

A = Área de permeación (cm^2)

ΔP = Diferencia de presión entre un lado y otro de la membrana (cmHg)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

Si se pretende operar con tamaños de poro más finos (a efectos de modelado prácticamente una capa densa), se lleva a cabo un tratamiento posterior sobre las membranas asimétricas. Este tratamiento consiste en sumergirlas en un baño que contenga monómeros. Los monómeros se depositan y polimerizan sobre la membrana. El sustrato actuará básicamente como soporte para la capa así formada. A estas membranas se las denomina "membranas compuestas"

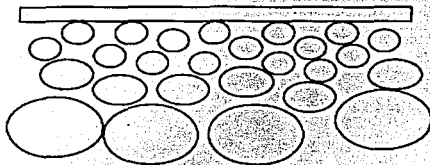


Fig. 1.9 Una membrana compuesta tiene un sustrato asimétrico y una delgada "piel" de polímero compacto.

En una membrana compuesta, la resistencia al flujo de sustancia permeable es debida casi exclusivamente a la piel de la membrana. Debido a su extremada delgadez el flujo de permeado puede ser muy grande aunque el coeficiente de difusión sea muy pequeño (recordar que tanto en los modelos de poros como en los difusionales, el flujo es inversamente proporcional al espesor del medio).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.13 Poliimidas

Las poliimidas constituyen un muy grupo interesante de polímeros increíblemente fuertes y asombrosamente resistentes al calor y a los agentes químicos. Dichas cualidades son tan notables, que a menudo estos materiales han reemplazado al vidrio y a los metales como el acero, en muchas aplicaciones industriales exigentes. Las poliimidas se utilizan incluso en muchas aplicaciones cotidianas. Se utilizan en las defensas y el chasis en algunos autos, así como también para ciertas piezas debajo del cofre ya que pueden soportar el calor intenso, los lubricantes, los combustibles y los líquidos refrigerantes corrosivos que todos los autos requieren. También son usadas en la construcción de muchos objetos, tales como vajillas para hornos de microondas y para envoltorio de alimentos debido a su gran estabilidad térmica, su resistencia a los aceites, las grasas y su transparencia a la radiación de microondas. Pueden ser también utilizadas en: tableros electrónicos, para aislamiento, en fibras para ropa protectora, adhesivos etc.

La estructura general del grupo imida es la que se muestra en la figura 1.10

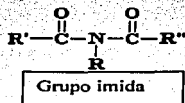


Fig 1.10

Las poliimidas adoptan generalmente dos formas. La primera es una estructura lineal donde los átomos del grupo imida forman parte de la cadena lineal. La segunda es una estructura heterocíclica donde el grupo imida forma parte de una unidad cíclica en la cadena polimérica. Tal como se muestra en la figura 1.11.

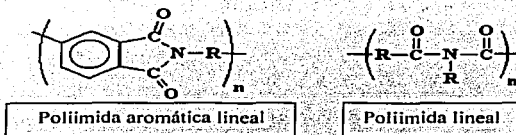


Fig 1.11 Variantes de la estructura imídica

Las poliimidas heterocíclicas aromáticas, como la que está a la izquierda, son típicas de la mayoría de las poliimidas comerciales, tales como el Ulem de G.E. y el Kapton de DuPont. Estos polímeros tienen características mecánicas y térmicas tan increíbles, que son utilizados en lugar de los metales y el vidrio en muchas aplicaciones que requieren materiales de alto desempeño. Ya sea en electrónica, en automotores e incluso en las industrias aeroespaciales. Estas características provienen de fuertes interacciones intermoleculares entre las cadenas del polímero. Cuya explicación se debe al concepto del *complejo de transferencia de carga*.

Un polímero que contiene un complejo de transferencia de carga, esta formado por dos tipos distintos de monómeros, un *donador* y un *aceptor*. El donador posee una gran cantidad de electrones circundantes susceptibles de ser compartidos, en el caso de las poliimidas el exceso de electrones se debe a los átomos de nitrógeno presentes en la parte correspondiente a la diamina. El aceptor por el contrario debido a que sus grupos carbonilo "succionan" los electrones, se encuentra en cierto modo carente de carga. El donador comparte algunos de sus electrones al aceptor, sosteniéndolo firmemente a su lado formando así lo que se conoce como el complejo de transferencia.

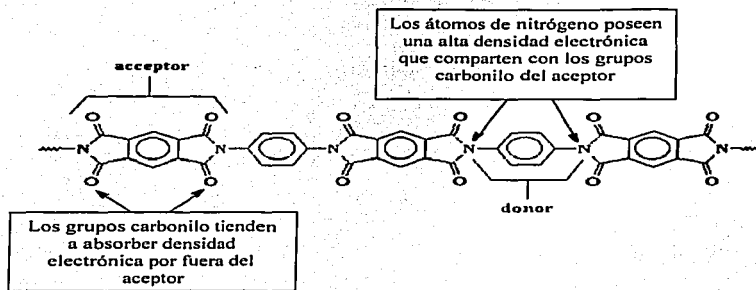


Fig 1.12

El complejo de transferencia de carga funciona no solamente entre unidades adyacentes de la cadena polimérica, sino también entre las cadenas. Estas se apilan como si fueran tiras de papel, apareandose los donadores y los aceptores.

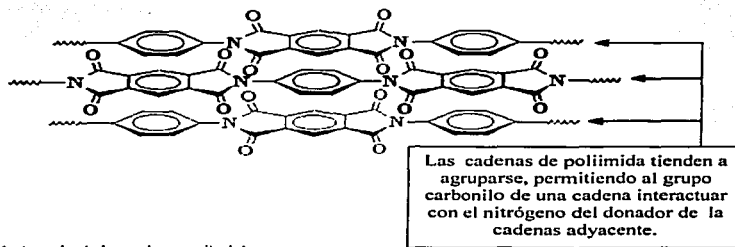


Fig 1.13 Arreglo de las cadenas poliméricas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este complejo de transferencia de carga sostiene muy firmemente las cadenas, impidiendo que se muevan demasiado. Cuando las cadenas a nivel molecular poseen poca movilidad, tampoco la presentan las estructuras (péliculas, moldes etc.) formadas a partir de estas cadenas. Esta es la razón por la cual las poliimidas son tan resistentes.

El complejo de transferencia de carga es tan fuerte, que a veces se necesita hacer el polímero un poco más flexible para que pueda ser procesado. Esto se logra introduciendo moléculas con grupos flexibles como el Bisfenol-A en la cadena polimérica, como se muestra en la figura 1.14. Donde el oxígeno funciona como si fuera una bisagra

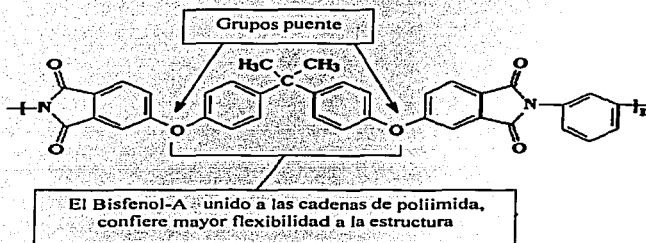


Fig 1.14

Otra característica interesante de las poliimidas es la propiedad de auto-extinguirse. Cuando una poliimida aromática se incendia (lo que es difícil que suceda) se forma una capa de carbono que sofoca la llama, bloqueándole el combustible para quemarse. En el caso de membranas de separación de gases los cuales al estar en contacto con hidrocarburos, pueden presentar el riesgo de incendio, por lo que el manejar materiales que tengan la propiedad de auto extinguirse es de mucha utilidad

CAPITULO 2

“ Desarrollo experimental ”

2.1 Plan de trabajo

- Analizar el procedimiento e importancia de la obtención de monómeros con alto grado de pureza, para obtener mejores rendimientos.
- Realizar un análisis comparativo de la eficiencia de la rutas de síntesis de dos pasos, por imidación térmica y química. Así como de la policondensación en un paso a alta temperatura desde el punto de vista de las propiedades térmicas y mecánicas de PI's basadas en la diamina 4,4'-diaminotrifetilmetano. Comparar la solubilidad de los polímeros sintetizados, en diferentes solventes
- Analizar el efecto de las diferentes rutas de síntesis, en la permeabilidad y selectividad de las PI's basadas en 4,4'-diaminotrifetilmetano.
- Analizar el efecto que tiene la presencia de diferentes "grupos puente" de las poliimidas, en cuanto a las propiedades físicas y químicas de los polímeros.
- Estudiar las propiedades de transporte de PI's basadas en 4,4'-diaminotrifetilmetano con respecto a otros materiales comerciales similares, usadas en membranas de separación. Comparando la permeabilidad de diferentes gases para la poliimida obtenida a partir de dianhidrido piromelítico con 4,4'-diaminotrifetilmetano y 4,4'-diaminodifenilmetano, una obtenida experimentalmente y la otra reportada en la literatura respectivamente.

2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS

2.2.1 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (η_{inh}), se empleó como una medida equivalente del peso molecular del ácido poliámico y poliimida sintetizados por uno y dos pasos. Para las determinaciones se prepararon soluciones del polímero en DMF en concentraciones de 0.5 g/dL a 25 °C. En el caso la poliimida basada en dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico la η_{inh} , se determinó en una solución de nitrobenzono con 0.5 g/dL a 50 °C. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro tipo Ubbelohde.

Para mantener constante la temperatura de las disoluciones se empleó un termostato marca Techne modelo TU-16D.

La fórmula utilizada para calcular la viscosidad inherente fue la siguiente:¹³

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_r)}{C}$$

donde:

η_{inh} = Viscosidad inherente, dL/g

$\eta_r = t/t_0$ = Viscosidad relativa

C = Concentración de cada solución, g/dL

t = Tiempo de flujo de la solución polimérica, seg.

t_0 = Tiempo de flujo del disolvente, seg.

2.2.2 Espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y ultravioleta

La confirmación de la estructura química de los compuestos modelo y los polímeros se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y ultravioleta (UV).

Para el análisis de IR, los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente en un espectrofotómetro marca Nicolet Modelo 510P empleando pastillas de bromuro de potasio y películas de 5 μm de espesor.

Para las pruebas de RMN de ^{13}C de los polímeros, se utilizó un instrumento de resonancia magnética nuclear marca Varian, modelo Unity 300. Las muestras se corrieron a una frecuencia de 300 Mhz para ^1H y 75 Mhz para ^{13}C , se utilizó como línea de referencia interna TMS. Se empleó como disolvente DMF deuterado.

Los espectros de RMN ^{13}C de estado sólido fueron obtenidos por el desacoplamiento de protones en un espectrofotómetro RMN Vriant Unity Plus 300 a 75.47 Mhz. Se emplearon aproximadamente 300 mg de cada muestra, en forma de película.

Los espectros de ultravioleta de algunos de los polímeros se corrieron en un espectrofotómetro de UV-Visible SHIMADZU modelo UV-310PC. Para este análisis se prepararon películas de 1 μm de espesor sobre placas de cuarzo y se corrieron en un intervalo de 190-600 nm.

2.2.3 Análisis térmico

Para la realización de este análisis se utilizó un analizador termogravimétrico de alta resolución marca Du Pont, modelo TGA-2950. Los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.2.4 Análisis termomecánico

Este análisis fue realizado en un analizador termomecánico, Modelo TMA2940 TA Instruments. Las muestras se corrieron en atmósfera de nitrógeno, a 5 °C/min y 0.1 N de fuerza. Las dimensiones de las muestras empleadas fueron 13 x 4 x 0.05 mm.

2.2.5 Solubilidad

Las pruebas de solubilidad se realizaron mediante el siguiente procedimiento: a 0.2 g de muestra se le añadieron 0.8 g de solvente, se mantuvo en agitación durante 3 horas. Si la muestra no se disolvía, se agregaba disolvente hasta alcanzar una concentración del 10% de polímero. En este caso se mantenía en agitación por 24 horas.

2.2.6 Medición de la densidad

En el presente estudio la densidad de las películas sintetizadas fue determinada en una columna de gradiente mantenida a 23°C empleando una solución acuosa de nitrato de calcio. Se usaron cinco muestras de cada material para determinar la densidad.

2.2.7 Pruebas mecánicas

Para analizar las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados se empleó una máquina Instron, Modelo 111. Se tomaron cinco muestras de cada material de 30 x 9 x 0.05 mm. Las muestras se sometieron a tracción con una velocidad de 1 mm por minuto.

El corte de las probetas se realizó con un suaje con una dureza de 60 Rc, cuidando en todo momento que las probetas no presentaran defectos de corte.

2.2.8 Rayos X

El análisis realizado por esta técnica se efectuó en un Difractómetro de polvos Siemens D500, a 35 KV, 30 mA y bajo radiación de Cu K α . Se empleó el Software Diffrac AT 3.0. Las dimensiones de las muestras utilizadas fueron de 35 x 25 x 0.05 mm.

2.2.9 Propiedades de Transporte

En la medición de la permeabilidad se utilizó el método de presión variable. Este método ha sido adoptado como un estándar por American Society for Testing Materials. Seis gases fueron utilizados para este estudio: metano, dióxido de carbono, hidrógeno, helio, nitrógeno y oxígeno. Para los datos reportados la presión utilizada fue de 10 atmósferas y la temperatura se mantuvo a 35 °C.

2.3 Reactivos utilizados en la síntesis del monómero 4,4'-diaminotriphenilmetano

Los materiales utilizados en la experimentación, se presentan en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3. Los reactivos utilizados en la síntesis del monómero 4,4'-diaminotriphenilmetano. Los reactivos de síntesis de los polímeros se encuentran en las dos primeras tablas respectivamente y en la última los disolventes utilizados como medios de reacción y otros más que se ocuparon para la purificación de los monómeros.

Tanto los reactivos como los disolventes fueron adquiridos de Aldrich Chemical Corp. Y Chriskev Corp. (USA). En las tablas se indica el método de purificación que se utilizó en

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

los reactivos y disolventes que requieran un mayor grado de pureza que el ofrecido por el proveedor. Es importante recordar que como en todas las reacciones de policondensación la adecuada pureza de los reactivos resulta crítica si se desea obtener polímeros de alto peso molecular.

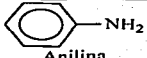
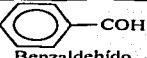
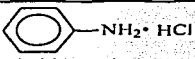
Compuesto	Método de purificación	T _f (T _{eb}) °C
 Anilina	Destilado en vacío a 87 °C y 20 mmHg	(184)
 Benzaldehído	Se usó directo de proveedor. Pureza: 99+%	(178-179)
 Clorhidrato de anilina	Se usó directo de proveedor. Pureza: 97%	196-198

Tabla 2.1 Reactivos empleados en la síntesis de polímeros.

Resulta recomendable el mantener los reactivos una vez purificados en frascos de color ámbar y de ser posible en refrigeración y usarse lo antes posible. Lo anterior resulta importante en especial para el caso de la anilina que tiende a oxidarse con facilidad, implicando con esto tener que volver a destilarla.

En el caso de los dianhidridos, no se presentaron mayores complicaciones. Sin embargo algunas veces los reactivos que requieran ser sublimados, el proceso resultaba ser muy lento. Algo que se solucionaba aumentando en cinco o diez grados la temperatura y cuidando que en todo momento no faltara nitrógeno líquido en el dedo frío del sublimador

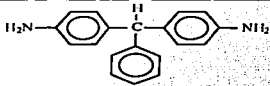

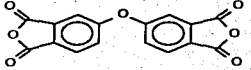
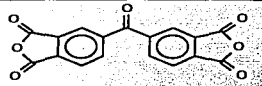
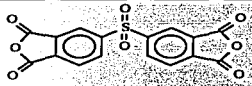
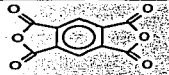
Compuesto	Método de purificación	T _f (T _{eb}) °C
 <p>4,4'-Diaminotrifenilmetano (DA-TPM)</p>	Recristalizado en benceno y sublimado a 110° C y 10 ⁻⁶ mm Hg	124-125
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza 99.5%	300
 <p>Dianhídrido 4,4' oxidifáltico (ODPA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza: 98%	225
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico (BTDA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza: 99+%	226-227
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfontetracarboxílico (DSDA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza 99+%	287-288
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bencentetracarboxílico (PMDA)</p>	Recristalizado de anhídrido acético y sublimado a 10 ⁻⁵ Mm Hg y 245-250 °C	284-285

Tabla 2.2 Dianhídridos utilizados

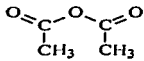
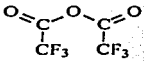


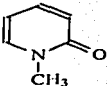
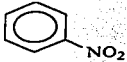

Compuesto	Método de purificación	T _{eb} °C
 <p>Anhídrido acético</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	138
 <p>Anhídrido trifluoroacético</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	39.5-40
 <p>Benceno</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	80
<p>CHCl₃ Cloroformo</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 98+%	61
 <p>Dioxano</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	101-102
<p>CH₃-(CH₂)₄-CH₃ Hexano</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 95+%	68-69
 <p>N-metil 2 pirrolidona (NMP)</p>	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacena en la oscuridad sobre BaO	202-204

Tabla 2.3 Disolventes utilizados en la síntesis de los polímeros.

Tabla 2.2 Continuación ...

Compuesto	Método de purificación	T _{eb} °C
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ <p>N,N-Dimetilformamida (DMF)</p>	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacenó en la obscuridad sobre BaO	153
 <p>Nitrobenceno</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	210-211
<p>CCl₄</p> <p>Tetracloruro de carbono</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	76-77
 <p>Tetrahidrofurano (THF)</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	66
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ <p>Tetrametiletilendiamina (TMDA)</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	120-122

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.4 SÍNTESIS DEL MONÓMERO 4,4'-DIAMINOTRIFENILMETANO (DA-TPM)

El esquema de síntesis para el monómero 4,4-diaminotrifenilmetano se muestra a continuación:

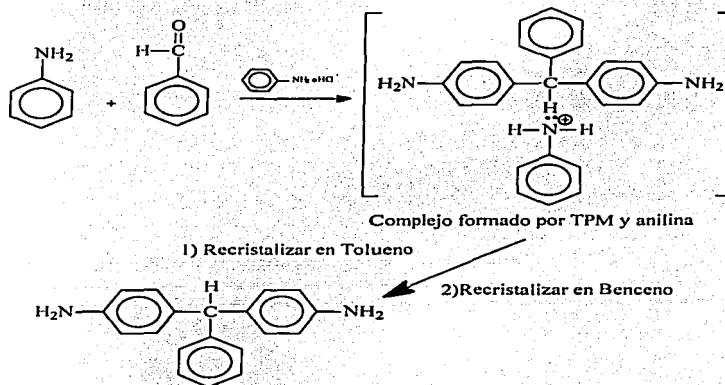


Figura 2.1 Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM)

A un matraz de tres bocas de fondo redondo se le adaptó un refrigerante y una entrada para flujo de nitrógeno. En el matraz se pusieron 100 mL (1.097 mol) de anilina, 12 mL (0.118 mol) de benzaldehído y 1.67 g (0.0128 mol) de clorhidrato de anilina como catalizador. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y con flujo de nitrógeno constante. Se calentó mediante un baño de glicerina hasta temperaturas de 130-140° C durante hora y media.

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

La solución resultante de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente sin suspender el flujo de nitrógeno. Se observó la formación de un precipitado en la solución. El precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidas veces con una mezcla de etanol-agua. El producto fue secado en vacío (10^{-4} mm Hg).

El análisis por TGA hecho al precipitado, indicó que se trataba de un complejo formado por DA-TPM y anilina. La estructura de dicho complejo se muestra en la figura 2.1

El complejo que resulta como producto no puede ser utilizado en la reacción de policondensación, debido a que la anilina compite con el DA-TPM en la acilación. Por esta razón es necesario destruir el complejo formado, por lo cual se recrystaliza repetidas veces el producto en tolueno.

Al recrystalizar el complejo anterior se elimina, pero se forma otro el tolueno. El nuevo complejo formado tampoco es bueno para la policondensación, dado que afecta a la estequiometría de la reacción. Para eliminarlo se recrystaliza con benceno.

Finalmente el producto se seca al vacío (10^{-4} mm Hg) y a una temperatura de 95°C por aproximadamente 8-10 horas. Con este tratamiento se destruye el complejo formado con benceno y se obtiene el monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano grado polimérico con punto de fusión de $124-125^{\circ}\text{C}$.

La confirmación de la estructura del monómero se efectuó por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C . Figura 2.3

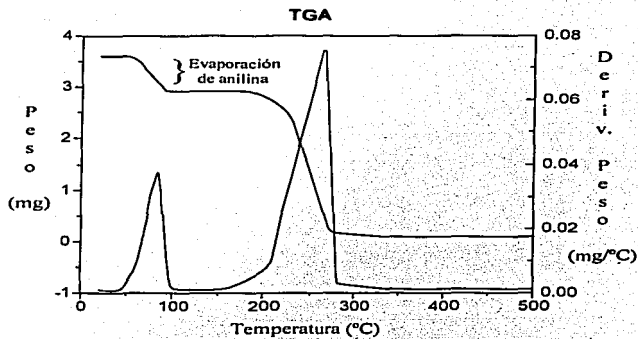


Figura 2.2 TGA del complejo que forma la DA-TPM y anilina

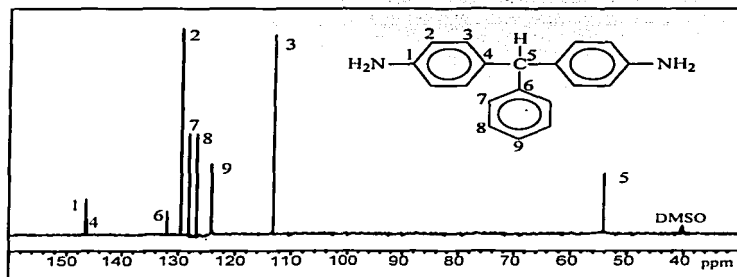


Figura 2.3 Espectro de RMN del DA-TPM

2.5 SÍNTESIS DE POLÍMEROS

2.5.1 Síntesis de poliimidas por la ruta de dos pasos

Esta ruta de síntesis implica la formación de un precursor, que en este caso es el *ácido poliámico* una vez que este se obtiene. Para llegar a la poliimida, se puede seguir una de las dos rutas: La ciclodeshidratación térmica o química del ácido poliámico, tal y como se muestra en la figura 2.4

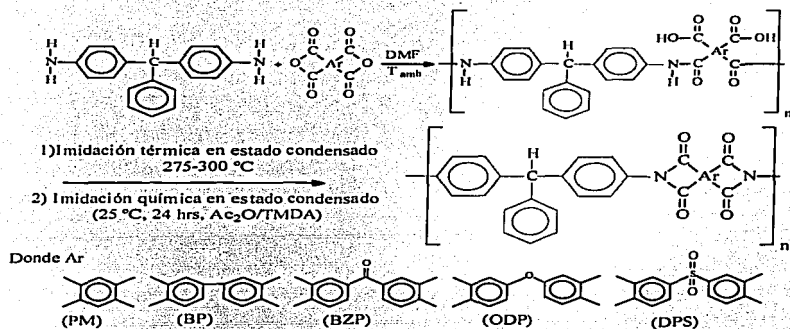


Figura 2.4 Policondensación en dos pasos

Debido a la semejanza que existe en el desarrollo experimental de la síntesis para los diferentes dianhidridos empleados, únicamente se describe la síntesis con el dianhidrido piromelítico (PMDA). Sin embargo se debe recordar que en cada caso la estequiometría será diferente, no así el procedimiento de síntesis.

2.5.2 Síntesis de ácido poliámico (APA)

Se preparó una disolución con 2.24 g (0.008 mol) de 4,4'-diaminotriifenilmetano en 20 mL de NMP a 0 °C. A esta disolución se le agregaron 1.78 g (0.008 mol) de dianhídrido piromelítico y se mantuvo en agitación durante 4 horas a 25 °C. Al término de la reacción se observó una solución viscosa color violeta con la cual fueron elaboradas las películas.

La elaboración de las películas de los polímeros se realizó sobre una placa perfectamente limpia se vertió un poco de solución y se extiende con la ayuda de barras de acero inoxidable. Las películas se secan en vacío (25 mm Hg) a 50 °C durante 3 horas. Posteriormente se someten a un segundo secado en alto vacío (10^{-6} mm Hg) hasta que presenten peso constante. Para IR se hicieron películas delgadas (5 μ m) y gruesas (50 μ m) para los análisis térmicos y mecánicos.

2.5.3 Imidación térmica

La película de ácido poliámico en estado condensado se calentó a 300 °C durante media hora. Después de este tratamiento térmico se tiene una película de poliimida color amarillo.

2.5.4 Imidación Química

Las películas de ácido poliámico totalmente secas se sumergieron en la mezcla de imidación constituida por Ac_2O /TMEDA/Tolueno (1:2:4:5) y se mantuvieron en ella durante 24-30 horas a 25 °C.

Al término de la reacción se tenían películas de poliimida de color amarillo. Estas fueron retiradas de la mezcla de imidación para hacerles una extracción con tolueno y quitar el disolvente remanente. Después fueron colocadas en unos sujetadores mecánicos para

secarlas en vacío (25 mm Hg) a 275 °C durante 5 horas. Posteriormente se sometieron a un segundo secado en alto vacío (10^{-6} mm Hg), a temperatura ambiente hasta que las películas presentaron peso constante.

2.6 SÍNTESIS DE POLIIMIDAS POR LA VIA DE LA POLICONDENSACIÓN EN UN PASO A ALTA TEMPERATURA

La obtención de poliimidas por la ruta de un paso se muestra en la figura 2.5

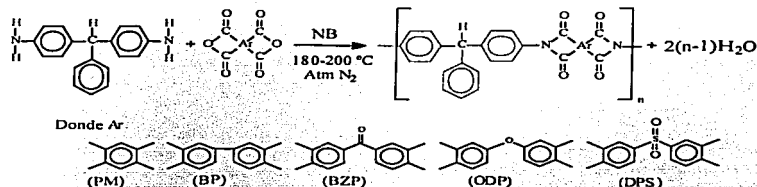


Figura 2.5 Policondensación en un paso

El desarrollo experimental de esta síntesis también se ilustra con el dianhídrido piromelítico (PMDA).

Para realizar esta síntesis se utilizó un matraz de bola con tres bocas, una de ellas se utilizó para adaptar un condensador, en otra de las bocas se colocó una entrada de flujo de nitrógeno y la tercera fue utilizada para agregar los reactivos al matraz.

Se preparó una disolución con 2.24 g (0.008 mol) de 4,4'-diaminotriifenilmetano en 30 mL de nitrobenzeno. A esta disolución se le agregaron 1.78 g (0.003 mol) de dianhídrido piromelítico y se mantuvo en agitación durante un período de 5 horas manteniendo la

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

temperatura en el intervalo de 180-200° C. Desde el inicio de la reacción la disolución se mantiene en atmósfera de nitrógeno. Al finalizar el tiempo de reacción se observó una solución amarilla, que se dejó enfriar a 60 °C. Para elaborar las películas se vertió un poco de la solución, sobre una placa de vidrio y se extendió con la ayuda de una barra de acero inoxidable para controlar el espesor de la película:

Las películas se sometieron a un secado en alto vacío (10^{-6} Mm Hg) hasta que su peso se mantuvo constante. Después de este tratamiento las películas se retiran de las placas de vidrio y se colocan en unos sujetadores metálicos. Estas se calientan a 275 °C durante tres horas y en vacío de (25 mm Hg).

Capítulo 3

“ Resultados ”

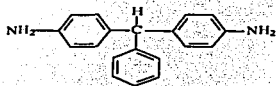
3.1 Obtención de los monómeros precursores de las poliimidas

Las excelentes cualidades que presentan las poliimidas en condiciones severas de operación, no solo se dependen a la formación del complejo de transferencia entre las cadenas, si no que también depende de la estructura de los monómeros presentes. Por ejemplo si se introducen monómeros con grupos aromáticos, estos permitirán que la estructura tenga mayor movilidad, además de aumentar considerablemente el volumen libre. Ambos efectos son muy deseables si se busca que el polímero resultante tenga aplicación como membrana de separación. En este sentido se han venido desarrollando estudios usando el monómero 4,4'-diaminotriphenilmetano así como algunas variaciones del mismo.

Existen algunas referencias que hablan sobre el uso de este monómero en la síntesis de polímeros, las primeras de ellas se remontan a 1980 año en que Koton³² reporto los primeros resultados, los cuales parecía no daban mucha esperanza para su aplicación, debido a que las películas con el formadas eran frágiles e insolubles en disolventes orgánicos. Sin embargo otro grupo de investigadores Vasilenko y Oishi^{33,34} usando otras rutas de síntesis diferentes a la imidación térmica usada por Koton (imidación química y de un paso a alta temperatura) para una estructura similar, obtuvieron resultados alentadores. Estos trabajos dieron origen a nuevos estudios en este campo en

el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM a cargo del Dr. Dmitri Likhatchev

Como resultado de estas investigaciones se han podido desarrollar polímeros solubles en disolventes orgánicos, que exhiben propiedades mecánicas adecuadas para su procesamiento y aplicación en muy diferentes áreas.



Además de el 4,4'-diaminotrifenilmetano fueron sintetizadas otras estructuras diferentes como se muestra en la fig 3.1 de las cuales se hablara mas adelante

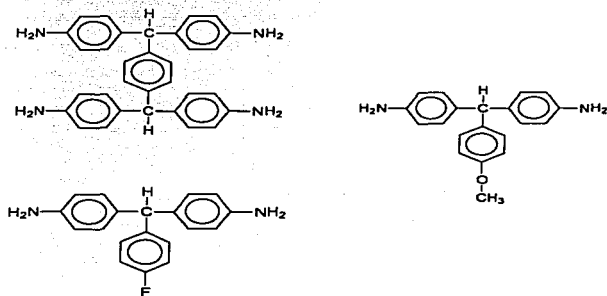


Fig 3.1 Diferntes aminas sintetizadas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.1 Modelamiento de las propiedades del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano

El que un polímero sea soluble depende del empaquetamiento que presenten las cadenas entre sí, además del hecho de que no se presente entrecruzamiento de las cadenas, en cuyo caso el polímero será insoluble y lo más que se pudiera esperar al tratar de disolverlo es que se hinche. Si no es el caso la solubilidad de un polímero estará limitada por el empaquetamiento de las cadenas, un empaquetamiento muy compacto (poco volumen libre) hará muy difícil la entrada de las moléculas de disolvente, como ocurre en el caso de la imitación térmica. Por el contrario cuando se tiene mucho volumen libre, permite el paso de las moléculas de disolvente, que a su vez hacen que las cadenas de polímero se separen, y con ello que el polímero se disuelva. En este sentido el poder simular el tipo de estructura que se ha de generar es de mucha utilidad. Lo anterior se realizó usando el software SadtlerSuite de Bio Laboratorios Inc.

Los resultados de la simulación muestran que dado que el carbono en la molécula del DA-TPM tiene hibridación sp^3 lo que implica que tiene una estructura tetraédrica, con un valor de barrera rotacional del anillo lateral al carbono central de 5.89 Kcal/mol, este valor es muy cercano al de 5.7 Kcal/mol característico de los grupos puente que forman cadenas flexibles, como es el caso de las poliimidas basadas en 4,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diamino difenilóxido.^{30,32,33} Por otra parte se tiene el efecto causado por los anillos laterales de las moléculas de DA-TPM Y DA-TPA que permite incrementar la solubilidad de las poliimidas correspondientes al disminuir las interacciones moleculares además de disminuir la densidad de las estructuras

resultantes. Esto será de gran utilidad si se pretende usar este tipo de estructuras como membranas de separación de gases

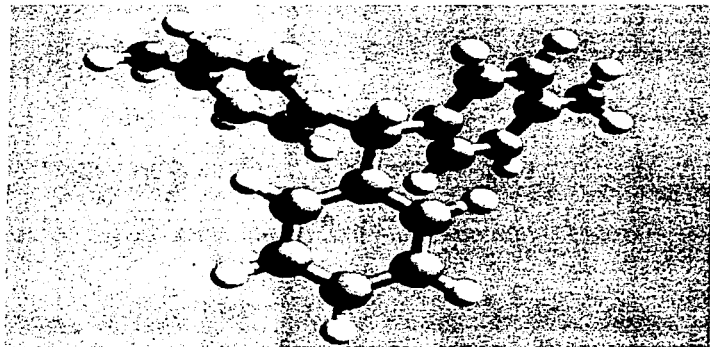
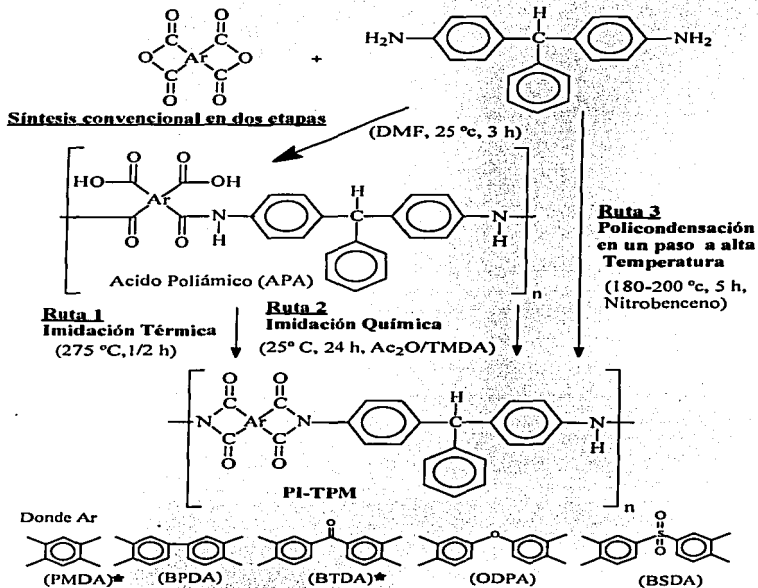


Fig 3.2 Estructura del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2 Rutas de síntesis de poliimididas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano

Con el fin de comparar los resultados, se sintetizaron las PI-TFM por las tres rutas de síntesis posibles, aún cuando se esperaba que las generadas por el método térmico fueran poco interesantes dados los antecedentes reportados en la bibliografía.



*PMDA y BTDA usados en las tres rutas de síntesis; BTDA, ODPA y BSDA solamente en la policondensación en un paso

Fig 3.3 Rutas de síntesis de PI-TPM

3.2.1 Imidación del ácido poliámico por la vía del método térmico

La imidación térmica de APA, se llevó a cabo mediante el calentamiento de las películas de ácido poliámico a 275 °C durante media hora, tal como está indicado en la Fig 3.3

Como se esperaba las películas de PI-TPM producidas fueron sumamente frágiles. En el mejor de los casos se obtuvieron películas defectuosas autosoportadas, Una de las explicaciones mas probable del por que se obtienen películas frágiles, es que dadas las drásticas condiciones en que se desarrolla la imidación térmica se produzca una pérdida importante en el peso molecular³⁻⁵ además de un empaquetamiento mucho mas compacto que limita la movilidad de las cadenas y consecuentemente de la película, lo que aunado a un bajo peso molecular genera una estructura frágil.

Según las pruebas realizadas se encontró que el alcanzar el máximo grado de imidización se logra después de media hora a una temperatura de alrededor de 275° C. El seguimiento de la reacción y la confirmación de la estructura química se realizó mediante IR y ¹³C RMN de estado sólido.

En cuanto a la solubilidad de las películas obtenidas por esta ruta, estas solo fueron solubles en ácido sulfúrico concentrado. Esto limita o cuando menos restringe mucho sus posibles aplicaciones.

Dada la fragilidad que mostraron éstas películas, no fue posible medir sus propiedades mecánicas.

3.2.2 Imidación química de ácido poliámico

La ciclodeshidratación química del APA se lleva a cabo usando por lo general una mezcla de un anhídrido de ácido tetracarboxílico y una amina terciaria como catalizador. La imidación se realizó sumergiendo las películas de ácido poliámico en la mezcla de imidación a temperatura ambiente durante 24 horas, según se muestra en la figura 3.3

Los dianhídridos con los que se trabajó fueron los mismos que los empleados en la imidación térmica: PMDA y BTDA.

La mezcla imidizante más comúnmente usada es la formada por anhídrido acético y piridina (50/50% vol). Las primeras pruebas fueron realizadas con esta formulación encontrándose que resultaba ser muy agresiva para la superficie de las películas y consecuentemente una mala calidad en las películas resultantes.

Debido a esto fue necesario buscar un catalizador sustituto menos agresivo, para esto fue necesario reformular la mezcla de imidación. Después de experimentar con diferentes mezclas, se encontró que la N,N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) daba buenos resultados como catalizador de la reacción, en combinación del anhídrido acético.

La mezcla de imidación desarrollada permitió conversiones completas de ácido poliámico a poliimida cuando las películas de ácido poliámico eran sumergidas en la mezcla de imidación entre 24-30 hr a temperatura ambiente. La TMEDA no disuelve al ácido poliámico, solo lo hincha permitiendo una mejor difusión al interior de la película. De esta forma se obtuvieron películas de mejor calidad autoportadas, transparentes y sin defectos en su superficie.

Membranas poliimidicas para endulzamiento de gas natural

La confirmación de la estructura química y el seguimiento de la conversión de las poliimididas obtenidas por esta ruta se realizó mediante las técnicas de espectroscopía IR y RMN de estado sólido. Tanto en el caso de las poliimididas sintetizadas por el método químico y térmico los espectros correspondientes a cada caso presentaron en términos generales el mismo aspecto, en relación a la posición e intensidad de las señales. Esto indica que ambas rutas producen poliimididas con estructuras semejantes.

Algo que resulta interesante destacar, es el hecho de que a pesar de que ambas rutas conducen a la misma estructura. Los obtenidos por la vía del método químico, son solubles en una gran variedad de disolventes, algo que como ya se menciono no ocurre con las poliimididas sintetizadas por el método térmico. La explicación este hecho, es que la ciclodeshidratación química se desarrolla en condiciones mucho menos energéticas que la térmica, generando un menor grado de empaquetamiento de las cadenas y reduciendo la posibilidad de que se presente entrecruzamiento entre las mismas.

Polímero	DMF	NMP	THF	C ₂ H ₄ Cl ₂	NB*	p-cloro-fenol*	m-cresol*
BTDA-TPM	S	S	S	S	S	S	S
PMDA-TPM	S	S	S	S	S	S	S

Tabla 3.1 Solubilidad de las poliimididas sintetizadas por imidación química. S = Soluble. * Se usó calentamiento 100-150 °C.

De la tabla se observa que las PI-TPM fueron solubles en THF, dicloroetano, disolventes amídicos y bajo calentamiento a 100-150 °C en disolventes fenólicos. Lo cual indica que la insolubilidad reportada anteriormente de las PI-TPM³² no es una propiedad inherente de éstas, si no que es causada por el método inadecuado de síntesis empleado.

Las poliimidas generadas por imidación química de APA exhibieron buenos valores en cuanto a sus propiedades térmicas y un nivel aceptable en los correspondientes a las mecánicas. Tal como se muestra en la tabla 3.2.

Polímero	η_{inh} (dL/g)	Módulo de Young (Gpa)	Esfuerzo a la tensión (Mpa)	Elongación a la ruptura (%)	T _g (°C)	Temperatura de pérdida en peso por TGA, °C			
						Aire		N ₂	
						5%	10%	5%	10%
BTDA-TPM	1.1	1.3	135	45	288	457	482	506	531
PMDA-TPM	1.4	1.8	158	28	375	505	529	538	564

Tabla 3.2 Propiedades térmicas y mecánicas de las poliimidas sintetizadas por imidación química.

Los valores de elongación a la ruptura, esfuerzo a la tensión y temperatura de transición vítrea para las poliimidas de la tabla 3.2 son comparables a los valores de las poliimidas basadas en N,N'-diaminotrifetilamina.³⁴ Con la ventaja de que para las PI-TPM se cuenta con mayor disponibilidad del monómero.

Los valores reportados por TGA indican que la descomposición térmica de éstos polímeros inicia arriba de los 400 °C, dentro del intervalo correspondiente a las poliimidas flexibles.

3.2.3 Policondensación en un paso a alta temperatura

En antecedentes del estudio de las poliimidas no se encuentran trabajos relacionados con la utilización de la policondensación en un paso para producir poliimidas basadas en DA-TPM. El único trabajo cercano que se encontró fue el publicado por Oishi,³⁴ en donde se

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

sintetizaron poliimidas basadas en N,N'-diaminotrifetilamina (DA-TPA), como la poli(trifenilamina) piromelitimida por la ruta de un paso. No obstante, los datos de este trabajo no se encuentran sistematizados. Por tal motivo fue necesario realizar diversas pruebas para de esa manera poder optimizar las condiciones de reacción. Se probó la síntesis en nitrobenzono, p-clorofenol y m-cresol variando las condiciones de reacción como la temperatura, tiempo y concentración.

Las mejores condiciones de reacción que se obtienen cuando la reacción se efectúa en nitrobenzono con concentraciones del 10-15% de sólidos, entre 180 y 200 °C, durante 4-5 horas con atmósfera de nitrógeno.

Las poliimidas que se prepararon por la policondensación en un paso, se solubilizaron desde que se encontraban en el seno de la reacción. No precipitaron aún cuando la temperatura de la disolución descendía. Sin embargo en algunos casos fue necesario calentar ligeramente para poder disminuir la viscosidad y así poder preparar las películas.

Al tener la poliimida en solución, es posible hacer películas directamente, a diferencia de la ruta de dos pasos en la cual se tiene que fabricar primero la película del precursor para después convertirla en poliimida, con los consecuentes problemas que esto implica.

Este método de síntesis no es tan sensible a la estequiometría de la reacción.³⁻⁵ A diferencia de la ruta convencional de dos pasos, en la cual la pureza de los reactivos y la exactitud en la estequiometría de la reacción constituyen los factores básicos para obtener precursores con pesos moleculares altos. Por esto fue posible utilizar otros dianhídridos, incluso de reactividad más baja que el PMDA y BTDA. Las formas estructurales de los nuevos dianhídridos probados se muestran en la figura 3.3

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

Las PI-TPM fueron solubles en disolventes orgánicos al igual que las sintetizadas por imidación química de APA. Por lo cual también fue posible caracterizarlas por RMN de estado líquido

Ar	η_{inh}^* G/dL	Propiedades Mecánicas			Propiedades Térmicas Pérdida en peso por TGA, °C			
		E ₀ GPa	σ_b MPa	ϵ_b %	Aire			
					5%	10%	5%	10%
PMDA	1.5	2.0	164	38	502	524	530	556
BPDA	0.6	1.8	150	42	498	516	525	541
BTDA	1.2	1.5	138	70	463	488	509	536
ODPA	1.1	1.4	134	58	459	476	502	538
BSDA	0.8	1.6	107	35	431	457	492	519

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de las PI-TPM sintetizadas por policondensación en un paso a alta temperatura. *Fue determinada en una solución de nitrobenzeno a 0.5 g/dL y 30 °C.

Las películas obtenidas superaron ligeramente en propiedades mecánicas a las sintetizadas por imidación química de ácido poliámico. Sobre todo se observa esta diferencia en los valores más altos de viscosidad inherente y por consiguiente en propiedades mecánicas aventajando las PI-TPM obtenidas por un paso. En cuanto a propiedades térmicas, los valores para ambas fueron comparables, también para éstas poliimidas la descomposición térmica inicia por encima de los 400 °C.

La variación de los dianhidridos en la síntesis, permitió integrar una familia constituida por poliimidas con cadenas de flexibilidad variable. Se observó que mediante el cambio en la estructura de la poliimida, era posible controlar la temperatura de transición vítrea.

Se realizaron análisis termomecánicos (TMA) en todas las PI-TPM para observar la variación de la Tg con la estructura. A las poliimidas más rígidas les corresponden las Tg's más elevadas y éstas decrecen conforme aumenta la flexibilidad en la cadena. El

orden descendiente de las Tg's que presentaron las poliimidas es el siguiente:
PMDA>BPDA>BSDA>BTDA>ODPA.

Poliimida	ODPA-TPM	BTDA-TPM	BSDA-TPM	BPDA-TPM	PMDA-TPM
Tg (°C)	298	311	334	358	385

Tabla 3.4 Temperaturas vítreas de polímeros sintetizados

La inclusión de grupos puente en el fragmento del dianhídrido dio como resultado poliimidas tan flexibles, que por su valor de Tg, se acercan a las poliimidas termoplásticas. Esto permite pensar en tener una nueva alternativa: PI-TPM termoplásticas.

3.3 Estudio comparativo de las PI-TPM obtenidas por imidación química del ácido poliámico y policondensación de un paso a alta temperatura

Tanto la imidación química de APA como la ruta de un paso muestran resultados similares en propiedades térmicas, sin embargo se aprecian pequeñas diferencias en propiedades mecánicas, especialmente en los valores de esfuerzo de tensión a la ruptura, como se observa en las tablas 3.2 y 3.3 .

Algo que no se esperaba y que sin embargo fue motivo de gran interés, es el hecho de que en las películas de poliimida provenientes de la imidación química del APA que en un principio fueron flexibles y resistentes, conforme transcurrió el tiempo se volvían

frágiles, presentando además un cambio en su coloración pasando de un color amarillo ámbar a un rojo oscuro. Algo que no ocurría con las películas de poliimida sintetizadas por el método de un paso, aún al estar expuestas por períodos prolongados de tiempo al aire y la humedad.

Esto dio lugar a realizar estudios tendientes a determinar la posible pérdida de peso molecular en función del tiempo. Para esto se realizaron determinaciones de viscosidad inherente durante un periodo de tiempo de 220 días. De la gráfica se observa que las poliimidas sintetizadas por imidación química de APA pierden peso molecular conforme transcurre el tiempo. Para las obtenidas por la policondensación en un paso esto no sucedió, el peso molecular se mantuvo casi constante y la variación que se presentó fue mínima.

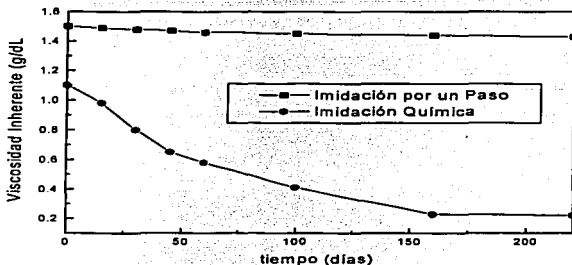


Figura 3.4 Variación del peso molecular de la PMDA-TPM en función del tiempo

La razón mas probable de la pérdida del peso molecular de las PI-TPM provenientes de la imidación química de APA, es la presencia de defectos tipo isoimida en la cadena de la poliimida (Fig 3.5). Estos defectos son inevitables en el proceso de imidación, debido a que existen en equilibrio con la imida.³⁻⁵ Las isoimidas son entidades muy reactivas y susceptibles de ataques nucleofílicos por parte de las aminas terminales, por lo tanto es muy factible que provoquen la ruptura de las cadenas y por consiguiente se reduzca el peso molecular de la poliimida. De la literatura se sabe que la síntesis en un paso, no da lugar a la formación de éstos defectos estructurales en la cadena de la poliimida, por las condiciones bajo las que se realiza la reacción.³⁻⁵ Las poliimidas sintetizadas en un paso prácticamente están formadas por unidades imida.

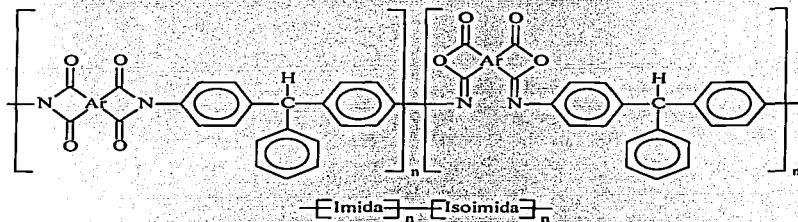


Fig 3.5 Estructura de las PI-TPM sintetizadas por imidación química de ácido políimídico

Para confirmar la presencia de grupos isoimida y dado que los espectros de IR y RMN no presentaban ninguna diferencia, se hizo uso de espectroscopia de ultravioleta para detectar la posible presencia de isoimida en las PI-TPM obtenidas por imidación química de APA.

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

El espectro UV de las poliimidas sintetizadas por imidación química de APA y un paso son cualitativamente casi iguales. Solo se aprecia una pequeña, pero importante diferencia. La poliimida obtenida por imidación química presenta un máximo de absorbancia situado en ~ 375 nm, que no se percibe en la poliimida proveniente de la ruta de un paso.

Para asignar adecuadamente el origen de esta absorción, fue necesario la preparación de la correspondiente isoimida de PMDA-TPM. Para ello, la película de ácido poliámico fue tratada en anhídrido trifluoroacético durante 24 horas, después de las cuales se tenía una película de isoimida como fue comprobado por el espectro de IR y UV, con su característico color rojo intenso. De ahí que se puede afirmar que por la posición del máximo a 378 nm que presenta la isoimida, la absorción que exhibe la película de poliimida sintetizada por imidación química de APA a 375 nm, es consecuencia de la presencia de isoimida en concentraciones menores al 10%.

Dado que este defecto es susceptible de ataques nucleofílicos, las películas de poliimida que lo presenten podrán sufrir fácilmente la ruptura de sus cadenas y por lo tanto reducir su peso molecular drásticamente. Este proceso se ve acelerado, sobre todo cuando la poliimida esté expuesta a la humedad del medio ambiente que causa la hidrólisis de la isoimida.

Según ha quedado demostrado, la presencia de isoimida reduce el ordenamiento de la estructura²⁻³ afectando con esto, entre otras cosas las propiedades mecánicas del polímero. Para evaluar este efecto, se compararon las películas de PMDA-TPM y ODPA-TPM mediante análisis de TMA. Se utilizaron muestras por quintuplicado para obtener una Tg promedio y confiable. Se observó que para la poliimida sintetizada por imidación

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

química de APA, la transición ocurre en 380 °C, casi diez grados más que para su prototipo obtenido por la policondensación en un paso. Esta última tiene una transición brusca y presenta transición en 372 °C.

En el caso de las poliimidas ODPa-TPM, a la sintetizada por imidación química de APA le corresponde una T_g de 284 °C, dieciocho grados menos que la obtenida por un paso, cuya temperatura de transición vítrea ocurre a 302 °C. En ambos casos se presenta una transición brusca

El comportamiento diferente que presentaron las dos parejas de PMDA-TPM y ODPa-TPM, puede ser consecuencia de la presencia de isoimida en las PI-TPM obtenidas por imidación química de APA. Arriba de los 350 °C, las isoimidas existentes pueden interaccionar con las aminas terminales que resultan de la ruptura de cadenas y por lo tanto formar entrecruzamientos y ramificaciones.

En lo que respecta a la pareja ODPa-TPM el fenómeno de desorden que causa la isoimida se debe a que el proceso de entrecruzamiento no se activa debido a que su T_g está por debajo de la temperatura crítica.

El efecto de desorden que causa la isoimida en la estructura supramolecular fue estudiado mediante rayos X. Los difractogramas mostraron que la PMDA-TPM obtenida por imidación química de APA, es más ordenada que la sintetizada en un paso. La concentración de isoimida puede ser minimizada por tratamiento térmico en temperaturas de 300-400 °C. Después del cual en las poliimidas solo quedan isoimidas en concentraciones menores al 3% y por lo tanto es factible que las poliimidas puedan elevar su nivel del orden.

3.4 Comparación de las poliimidadas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano con películas comerciales de alto rendimiento

Resulta por demás mencionar la importancia que tiene en cualquier estudio, no solo con fines académicos si no también de aplicación. El poder comparar las propiedades obtenidas con películas sintetizadas a nivel laboratorio, con las que presentan las sintetizadas a nivel industrial. En la actualidad existen en el mercado tres materiales poliimídicos, cuyos nombres comerciales son: Kapton®, Novax® y Upilex®.

Nombre	Kapton HN Du Pont	Novax Mitsubishi	Upilex Ube Industries		PMDA- TPM
Estructura	PMDA- ODA	PMDA- ODA/3,3'- dimetil benzidina	Tipo R BPDA- ODA	Tipo S BPDA- PPD	PMDA- TPM
Propiedades Mecánicas (23 °C)					
Módulo de tensión (Gpa)	2.5	6.9	2.6	6.2	2.5
Tensión a elongación 5% (Mpa)	90	207	83	180	85
Resistencia a la tensión (Mpa)	231	324	172	276	164
Elongación a la ruptura (%)	72	40	130	30	38
Propiedades Térmicas					
Transición vítrea, Tg (°C)	360-410 ^b	350	285	≥500	375
Pérdida de peso en aire, 5% (°C)	510	545	450	550	502
Pérdida de peso en N ₂ , 5% (°C)	543	575	490	585	530
Solubilidad en disolvente orgánicos	No	No	Si	No	Si

Tabla 3.5 Tabla comparativa de propiedades de la PMDA-TPM y de las películas comerciales de alto rendimiento. b- espesor de las películas 25 nm

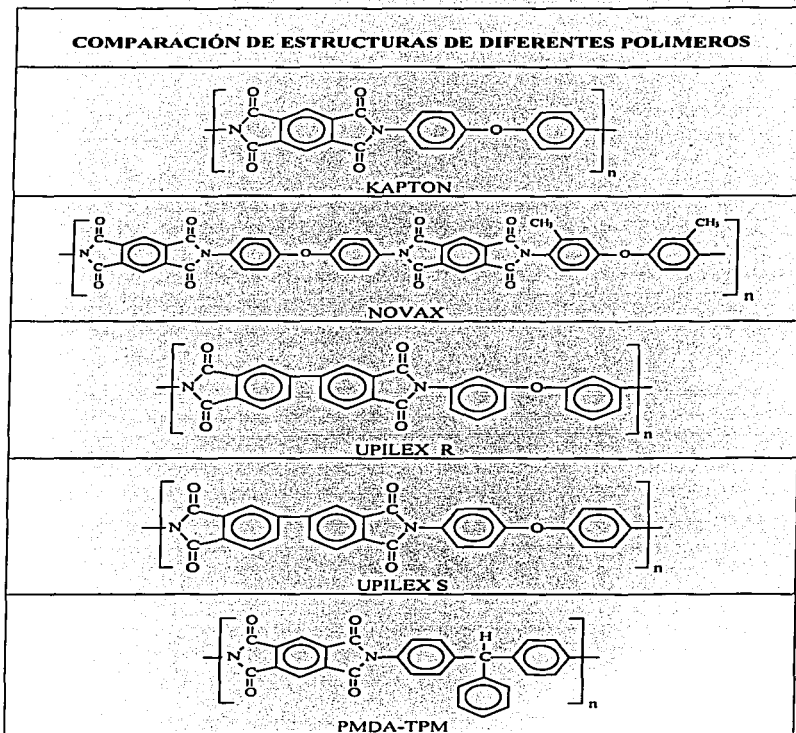


Tabla 3.6

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

Los valores de sus propiedades mecánicas y térmicas al igual que los de la poliimida sintetizada en el laboratorio PMDA-TPM se presentan en la tabla 3.5

Es necesario señalar que no resulta fácil el poder comparar productos comerciales con aquellos desarrollados a nivel laboratorio, lo anterior en vista de que muchas veces la información sobre estos productos es celosamente resguardada por patentes. Sin embargo con el fin de proporcionar un panorama general de en que rango de propiedades se encuentran ubicados los polímeros que fueron sintetizados en el laboratorio, se realizó la comparación hasta donde fue posible.

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, las películas comerciales superan en algunos casos a la poliimida PMDA-TPM, sin embargo estas películas tienen el inconveniente de ser sintetizadas (a excepción de Upilex®) por la ruta de dos pasos, implicando con esto elaborados y costosos procesos de fabricación. A pesar de esto la poliimida PMDA-TPM tiene la ventaja de poder ser sintetizada por la ruta de un paso y además, de tratarse de un polímero soluble. Que cuando se trata del procesamiento de polímeros resulta de gran utilidad. Además de esto y si bien no es de los materiales que presente las mejores cualidades mecánicas, tampoco se ve superado por un amplio margen.

En cuanto a sus propiedades térmicas se mantiene a la par de los polímeros comerciales y en el caso de Upilex® supera en casi cien grados el valor de su Tg. Y cuyas propiedades mecánicas también se mantienen en el mismo orden. Esto es interesante si tomamos en cuenta que ambos polímeros son sintetizados por la ruta de un paso.

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

A nivel de su estructura los polímeros comerciales son similares entre sí, en cuanto a que la diamina que se usa en su síntesis es el éter 4,4'-diamino fenilo (ODA) o alguna variante de esta. No es coincidencia que esto sea así, si no que se busca ganar con esto mayor flexibilidad en la cadena (ver sección 1.13) por medio del grupo puente, que en este caso es el oxígeno. En el caso de la poliimida PMDA-TPM no se presenta este tipo de diamina, pero por el valor de su Tg se puede ver que su flexibilidad sea muy similar a la de los polímeros comerciales. Esto debido a que en su estructura se presenta un anillo aromático que las otras películas no presentan y que permite que las cadenas estén más separadas entre sí, permitiendo con ello mayor flexibilidad.

Finalmente en el aspecto económico se puede esperar que la poliimida PMDA-TPM pueda competir con los polímeros comerciales, debido a que el PMDA tiene un menor costo que el BPDA, además de que su ruta de síntesis es de un paso y al hecho de que por el lado de la diamina también se cuenta con una mayor disponibilidad que en el caso de ODA

3.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE

3.5.1 Propiedades de transporte de las poliimidas sintetizadas

En este punto de la investigación se usó como un primer criterio de selección, a las propiedades mecánicas de las películas. Y solo fueron tomadas en cuenta, para realizar las pruebas de permeabilidad, a aquellas que de acuerdo a sus propiedades mecánicas cumplieron con ser películas autosoportadas, flexibles etc. En la tabla 3.7 se presentan las poliimidas sintetizadas que cumplieron con estos requisitos .

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

ESTRUCTURA	POLIIMIDA
	BZP-TPM-1
	ODP-TPM-1
	PMDA-TPM-1 (un paso) PMDA-TPM-q (imidación química)

Tabla 3.7 Polímeros sintetizados

Como ya se menciona la densidad se puede considerar una medida del volumen libre.

Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.8 .

POLIIMIDA	DENSIDAD (g/cm ³)	AREA DE PELICULA (cm ²)	ESPESOR DE PELICULA (µm)
PMDA-TPA-1	1.299±0.0005	1.3	26.9±0.05
PMDA-TPM-Q	1.303±0.0005	2.0	56.2±0.05
ODPA-TPM-1	1.301±0.0005	8.51	53.4±0.05
BTDA-TPM-1	1.307±0.0005	1.51	78.4±0.05

Tabla 3.8 Parámetros para estudiar el transporte de gases

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

Dado que el volumen libre de forma aproximada es el recíproco de la densidad, se puede ver como se esperaba que el PMDA-TPM es el polímero con mayor volumen libre y consecuentemente el que a la hora de realizar las pruebas de permeabilidad reporto los valores mas altos, como se muestra en la tabla 3.9

POLIIMIDAS	GASES OBJETO DE SEPARACIÓN					
	CH ₄	CO ₂	H ₂	He	N ₂	O ₂
PMDA-TPM-I	0.29±	8.1±	13.6±	15.8±	0.24±	1.46±
PMDA-TPM-Q	0.17±	4.5±	8.9±	7.3±	0.18±	0.60±
ODPA-TPM-I	0.05±	2.6±	9.2±	8.6±	0.10±	0.63±
BTDA-TPM-I	0.10±	3.3±	12.2±	12.7±	0.12±	0.43±

Tabla 3.9 Permeabilidad para diferentes gases en Barrer. En condiciones de 10 atmósferas a 35 °C

En cuanto a los valores de selectividad, estos se encuentran reportados en la tabla 3.10

POLIIMIDA	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PMDA-TPM-I	47	54	55	66	6.1	28
PMDA-TPM-Q	52	43	59	41	3.3	26
ODPA-TPM-I	184	172	92	86	6.3	52
BTDA-TPM-I	122	127	94	98	3.2	33

Tabla 3.10 Selectividad ideal para varias pares de gases

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

La selectividad que ofrecen los polímeros sintetizados como se observa en la tabla 3.10 es en general menor para los polímeros más permeables, esto es por lo regular una regla. Como se mencionó, el objetivo que se persigue en el campo de las membranas es un buen balance entre la productividad o permeabilidad y una adecuada efectividad o selectividad. Estas características son necesarias para lograr membranas comerciales. El equilibrio entre permeabilidad y selectividad es algo que se trata de conseguir, realizando modificaciones en la estructura química de las poliimidas.

3.5.2 Influencia de la diamina en las propiedades de transporte de las poliimidas

Un parámetro importante es en el estudio de las propiedades de transporte de las poliimidas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano, es el efecto que tiene la estructura de la diamina. La posibilidad de utilizar las PI-TPM como membranas para separación de gases, se debe a la presencia del grupo fenilo como grupo lateral. La existencia de un grupo lateral tan voluminoso como es el grupo fenilo confiere a la estructura una alta permeabilidad. Para poder establecer si la presencia de el grupo lateral, favorece o perjudica al proceso de separación, es necesario comparar su efecto con otros polímeros con diferente estructura. Esta comparación se presenta en las tablas 3.11 y 3.12.

La tabla 3.11 corresponde a polímeros con diferente diamina, pero teniendo en común el uso de el dianhidrido piromelítico (PMDA). Mientras que en la tabla 3.12 se encuentran las poliimidas cuyo dianhidrido en común es el 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico (BTDA).

Membranas polimidicas para endulzamiento de gas natural

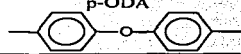
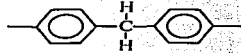
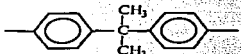
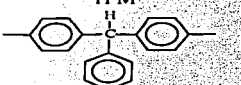
ESTRUCTURA	PERMEABILIDAD (Barrer)			SELECTIVIDAD IDEAL		
	He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
<p>p-ODA</p> 	8	0.61	2.71	135	6.1	46
<p>p-MDA</p> 	9.4	0.98	4.03	94	4.9	43
<p>IPDA</p> 	37.1	7.1	26.8	41	4.7	30
<p>TPM</p> 	15.8	1.46	8.1	54	6.1	28

Tabla 3.11 Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de piromelitimidas

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

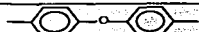
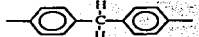
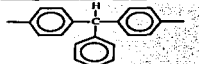
ESTRUCTURA	PERMEABILIDAD (Barrer)			SELECTIVIDAD		
	He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
	---	0.122	0.47	---	8.1	57
	---	0.185	0.43	---	---	---
	12.7	0.42	3.3	130	3.2	34

Tabla 3.12 Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de benzofenonimidias

Membranas poliimidicas para endulzamiento de gas natural

Como se esperaba, en el caso de las piromelitimidas la poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida, PMDA-TPM supera en permeabilidad a la poli(4,4'-oxidifenil) pirolitimida, PMDA-pODA y a la poli(4,4'-difenilmetano) pirolitimida, PMDA-pMDA. Sin embargo no sucede lo mismo en el caso de la poli(4,4'-difenilisopropileno) pirolitimida PMDA-IPDA, la cual presenta una permeabilidad mayor que la PMDA-TPM. Esta se puede explicar por el efecto de deformación de la cadena, que tienen los grupos metilo³⁷ entre los anillos aromáticos que al no tratarse de grupos demasiado voluminosos dejan mucho espacio intramolecular, mayor volumen libre y en consecuencia mayor permeabilidad.

La misma tendencia se observa en el caso de las benzofenonimidias.

En cuanto a la selectividad, se tiene valores intermedios entre la PMDA-pODA y la PMDA-pMDA. Que colocan a la PMDA-TPM con un balance adecuado entre permeabilidad y selectividad, que sin ser los óptimos la califican como una buena alternativa. Solo en el caso de la separación de O₂/N₂ la selectividad obtenida por la poliimida PMDA-TPM es la misma que para la película de PMDA-pODA (Kapton).

3.5.3 Influencia del dianhidrido en las propiedades de transporte de poliimidias

La presencia de articulaciones flexibles en el esqueleto del polímero que permiten giros libres de fragmentos que agregan movilidad a la macromolécula afecta la permeabilidad de los polímeros, en el caso de las poliimidias a estas articulaciones se les nombran "grupos puentes". El efecto de los "grupos puente" incorporados en el dianhidrido puede observarse en la tabla 3.13

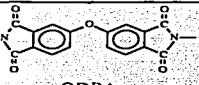
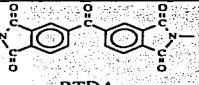

ESTRUCTURA	PERMEABILIDAD (Barrer)			SELECTIVIDAD IDEAL		
	He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
 <p>ODPA</p>	8.3	0.6	2.5	172	6.3	52
 <p>BTDA</p>	12.7	0.42	3.3	127	3.2	33
 <p>PMDA</p>	15.8	1.46	8.1	47	6.1	28

Tabla 3.13 Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de piromelitimidias

Como se observa la permeabilidad aumenta en dirección de la poliimida que se considera menos flexible (PMDA>BTDA>ODPA). Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera: las cadenas rígidas no tienen tanta movilidad para lograr aproximarse entre si, menos aun si tomamos en cuenta lo voluminoso del grupo fenilo, esto crea un mayor volumen libre entre las moléculas. Caso contrario, cuando las cadenas son mas flexibles, permitiendo el máximo empaquetamiento y con ello un menor volumen libre.

La selectividad disminuye cuando la permeabilidad de las películas aumenta. En la selectividad de O₂/N₂ se observa que la poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida, PMDA-TPM, supero a las demás ya que aun cuando la selectividad es un poco menor que para la poli(4,4'-trifenilmetano) oxidifenilnimida su permeabilidad es mayor. Por lo que la PMDA-TPM es mas productiva con igual efectividad.

TESIS CON
 FALLA DE OXÍGENO

3.5.4 Influencia de la ruta de síntesis en las propiedades de transporte de las poliimidas basadas en 4,4'-diaminotrifetilmetano

La síntesis de las poliimidas basadas en DA-TPM se realizó por tres rutas (un paso a alta temperatura, en dos pasos ya sea por imidación química o térmica). La imidación térmica quedó fuera de cualquier estudio al no poder fabricar por este método películas con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, películas con buenas cualidades mecánicas se produjeron por imidación química y síntesis de un paso a alta temperatura. Para estudiar el impacto que tiene la ruta sintética en las propiedades de transporte se analizaron dos muestras de poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida producidas una por imidación química y otra por la ruta sintética de un paso a alta temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RUTA	PERMEABILIDAD (Barrer)			SELECTIVIDAD IDEAL		
	He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
QUÍMICA	7.3	0.6	4.5	53	3.4	27
1 PASO	11.9	1.06	4.6	90	6.6	30

Tabla 3.14 Influencia de la ruta sintética en las propiedades de transporte

La poliimida sintetizada por imidación química, tiene menor permeabilidad que la producida por un paso a alta temperatura. El resultado se puede deber a que los polímeros producidos por imidación química poseen menor peso molecular debido a la presencia de defectos tipo isoimida en la cadena de la poliimida.

Las isoimidas son entidades muy reactivas y susceptibles de ataques nucleofílicos por parte de las aminas terminales, por lo tanto es muy factible que provoquen la ruptura de las cadenas y por consiguiente se reduzca el peso molecular de la poliimida. Cadenas con menor longitud tienen mayor posibilidad de movimiento en la matriz del polímero, y

afectan directamente la cristalinidad del material; obteniendo polímeros un poco más cristalinos y por lo tanto menos permeables que en la ruta sintética de un paso.

3.6 Alternativas de mejoramiento de las propiedades de las poliimidas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano

Como ya se mencionó el que un polímero pueda ser usado en procesos de separación de gases, está estrechamente relacionado con el volumen libre de su estructura, además de un adecuado balance en cuanto a sus propiedades mecánicas.

Entre otras de las opciones del trabajo aquí presentado, se menciona la síntesis de otras diaminas similares a la 4,4'-dianinotriifenilmetano (ver sección 3.1) las cuales se cree pueden ayudar a aumentar el volumen libre y la selectividad de la estructura.

En el caso de los polímeros fluorados, de acuerdo a la literatura ⁴¹⁻⁴⁶ se ha demostrado que el fluor tiende a producir mayor volumen libre además de una mejor selectividad, por efecto del aumento en el momento dipolar. Aunado a esto se sabe que las poliimidas fluoradas tienen mejor resistencia a la humedad. El único inconveniente que tienen los polímeros fluorados es su elevado costo. En cuanto a la síntesis del monómero, esta no tiene mayor problema comparada con la del no fluorado, teniendo iguales rendimientos. Cabe destacar que para el caso del monómero fluorado, si se llegó a usar en la síntesis de películas y aun cuando las pruebas de transporte no se llevaron a cabo, sus propiedades mecánicas son comparables con las del polímero simple.

Otros intentos que se realizaron por sintetizar otras diaminas, generaban en productos que no precipitaban y dada la complicación que implica su separación se optó por no

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

tomarlos en cuenta en este trabajo. Otras veces el rendimiento fue mínimo y por lo tanto poco atractivo.

En uno de los casos se sintetizó una tetraamina que aunque se sabe no da lugar a polímeros lineales, si pudiera servir para permitir cierto grado de entrecruzamiento y con ello mejorar las características de la membrana. Esto desde luego es objeto de futuros trabajos.

Capítulo 4

“Conclusiones”

Como resultado del trabajo realizado se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La insolubilidad de las PI-TPM que fueron reportadas por Koton, no es una propiedad inherente de estas, si no de la elección de un método de síntesis inadecuado. La imidación térmica propicia entretercruzamientos de las cadenas poliméricas haciendo de las poliimidas resultantes insolubles
- La reacción de policondensación de un paso a alta temperatura, es mas adecuada para la síntesis de las PI-TPM que la ruta de imidación química del ácido poliámico, que si bien genera polímeros solubles tiene el inconveniente de formar también cadenas de poliisoimida, las cuales no son deseables dado que con el tiempo se degradan mas fácilmente (aire, humedad etc) generando disminución en el peso molecular de nuestro polímero. Por otra parte, desde el punto de vista de procesamiento se tienen las siguientes ventajas:
 - a) Técnicamente el proceso es menos complicado y requiere menos etapas
 - b) Se obtienen poliimidas con peso molecular superior a las generadas por imidación química y consecuentemente propiedades mecánicas superiores
- La presencia del grupo lateral fenilo en la estructura de las PI-TPM aumenta el volumen libre de la estructura y con ello la permeabilidad manteniendo un buen

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

balance entre las propiedades mecánicas y químicas. Por lo que pueden ser tomadas en cuenta en el uso de membranas de separación de gases

- La introducción de grupos puente que confiere movilidad a la estructura en la parte del dianhidrido afecta la permeabilidad. Encontrándose que la mayor permeabilidad se presentó en la PMDA-TPM debido a la dificultad que presenta para empacarse adecuadamente, por ser una estructura "rígida" generando mayor volumen libre.
- En el caso de las propiedades de transporte, estas se ven favorecidas en los polímeros de alto peso molecular, debido a que les es más difícil moverse a las cadenas de gran tamaño a nivel intramolecular, provocando una organización menos compacta y consecuentemente más "camino" a través de los cuales se puedan difundir los gases. Los altos pesos moleculares fueron obtenidos por el método de un paso.
- En general las PI-TPM presentan propiedades similares a las de las poliimidas comerciales usadas en procesos de separación de gases y superiores a las polisulfonas en sus propiedades térmicas y selectivas. Económicamente también son competitivas con las comerciales

BIBLIOGRAFIA

1. Ogawa Akira. Separation of Particles from Air and Gases. Volume I-II. (N. Y, 1994)
2. H. Ohya, et al. Polyimide Membranes. Applications, Fabrications and Properties. Gordon and Breach Publishers. (Tokyo, 1996)
3. Geankoplis Chistie J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Compañía editorial continental. (México 1995)
4. M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsey, L. A. Laius; *Polyimides. Thermally Stable Polymers*; Consultants Bureau. (N.Y., 1987)
5. C. E. Sroog; Prog. Polym. Sci., 1991,16,561
6. D. Likhatchev and R. Vera-Graziano, In Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone Ed., 1st de., CRC Press: Boca Ratón, Fl., 8,6275, (1996).
7. St. Clair, A. K.; St. Clair, T. L. In Polyimides: Synthesis and Characterization; Mittlal, N., Ed.; PLUNUM: New York, 1984.
8. Research & development review report No. 29. *Evaluation on highly heat-resistant films*. Nippon Chemtec Consulting Inc. Japan, 1985.
9. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; John Wiley & Sons Inc.; (N. Y.) 1989.
10. Plastics Engineering, R. J. Crawford. 2nd Edition Queen's University, Belfast, UK. Pergamon Press. 1987.
11. N. A. Adrova, M. M. Koton; Moskwina, E. M.. Dokl. Akad. Nauk USSR, (Engl. Transl.), 1965, 165(5), 1171.
12. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry; Cornell University: Ithaca, New York, 1953.
13. C. E. Sroog; J. Polym. Sci., 1965, A-3, 1996, 1373-1390
14. F.W. Hariss, S. L. Hsu, C. High. Perf. Polym., 1989, 1,3.

15. Laius, L.A.; Bessonov, M. Y.; Florinskii, F. S. *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci. USSR)*, **1971**, A13(9), 2006.
16. Dine-Hart, R.A.; Wright, W. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11,609.
17. Laius, L.A.; Tsapovetskii, M. Y.; In *Polymides: Synthesis and Characterization*; Mittal, M.; De.; Plenum: New York, **1984**; 1, 295.
18. Wallach, M. L.; *Polym. Sci.*, **1969**, A-2(7), 1995.
19. Likhatchev, D. Yu.; Arzhakov, M. S.; et al. *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci. USSR)*, **1985**, B27(10), 723.
20. Koton, M. M.; Kydryavtset, V. V.; Nechaev, P. O. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1982**, 24(4), 715.
21. Saunders, C. K.; Gould, C. L.; Jonnou, E. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94(24), 8156.
22. Ernst, M. L.; Shirir, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88(21), 5001.
23. Zuzakowska-Orszagh, J.; Chreptowicz, T.; Ozszesko, A. et seq. *Europ. Polym. J.*, **1979**, 5(4), 409.
24. Nurmukhametov, R. N.; Likhatchev, D. Yu. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1989**, 31(2), 434.
25. Likhatchev, D. Yu.; Chvalun; S. N. et al *Polym. Sci. USSR*, **1991**, 33(9), 1885.
26. Adrov, N. A.; Koton, M. M.; Moskwina, E. M. *Dokl. Akad. Nauk USSR*, (Engl. Transl.), **1965**, 165(5), 1171.
27. Vinogradova, S. V.; Slonimskii, G. L.; Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1969**, 11(12), 3098.
28. Vinogradova, S. V.; S. G. L.; Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1969**, 12(9), 2254.
29. Oishi, Y.; Ishida, M.; Kakimoto, M et al. *J. Polym. Sci.*, **1992**, A30, 1027
30. Bessonov, M. Y.; Kuznetsov, N. P.; Koton, M. M. *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci. USSR)*, **1978**, a20(2), 347, Rudakov, A. P.

Membranas poliimidicas para endulzamiento de gas natural

31. Likhatchev, L. Alexandrova, M. Tlenkopatchev, R. Vilar and R. Vera Graziano, J. Appl. Polym. Sci. , 57, 37 (1995).
32. Likhatchev, L. Alexandrova, M. Tlenkopatchev, A. Martínez Richa and R. Vera Graziano, J. Appl. Polym. Sci. , 61, 815 (1995).
33. Koton, M. M.; M. S. Romanova, L. A. Lalus, Yu. N. Sazanov, and G. N. Fjodorova, Z. Prikl. Khim., 53(7), 1591 (1980).
34. N. A. Vasilenko, Ye. I. Akhmet'eva, Ye. B. Sviridov, V. I. Berendyayav, Ye. D. Rogozhina, O. F. Alkayeva, K. K. Koshelev, A. L. Izyumnikov, and B. V. Kotov, Polym. Sci. URRS, 33 (7), 1439 (1991).
35. Y. Oishi, H. Takado, M. Yoneyama, M. Tlenkopatchev, R. Vilar and R. Vera Graziano, J. Appl. Polym. Sci., 57, 37 (1995)
36. Kardash, I. Ye.; Likhatchev, D. Yu. et al. Vysokomov. Soed. Polym. Sci. USSR, (1985), A27(8), 1747.
37. M.R. Pixton and D.R. Paul; Relationships Between Structure and Transport Properties For Polymers With Aromatic Backbones, en Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Inc. (1994), pp 92-94
38. D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, Caps. 4 y 18, pp 71-71-107, 535-583, (1990)
39. J.S. Mchattie, W.J. Koros, D.R. Paul. Polymer, (1992), 33, 1701
40. C.L. Aitken, W.J. Koros, D.R. Paul, Macromolecules, (1992), 25, 3424
41. N. Inagaki and H. Katsuoka, Journal of Membrane Science, Vol. 34, Issue 2, 1987, pag. 297-305
42. A.V. Popov, S.A. Lermontov, E.L. Luzina and N.S. Zefirov. Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 58, Issues 2-3, (1992), pag 223
43. Tae-Han Kim and William j. Koros, Journal of Membrane Science, Vol. 46, Issue 1, (1989), pag. 43-56

Membranas poliimídicas para endulzamiento de gas natural

44. Lloyd S. White, Thomas A. Blinka, Harold A. Kloczewski and Wang I-fan, *Journal of Membrane Science*, Vol. 103; Issues 1-2, (1995), pag 73-82
45. S.A. Stern and R. Vaidyanathan, *Journal Of Membrane Science*, Vol 49, Issue 1 , (1991), pag 1-14.
46. N. Inagaki, N. Kobayashi and M. Matsushima, *Journal of Membrane Science*, Vol. 38, Issue 1 . (1988), pag. 85-95