



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ENRIQUECIMIENTO DE UNA MEZCLA DE  
GAS NATURAL POR MEDIO DE MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS SELECTIVAS”  
(Elevación Del Poder Calorífico De La Mezcla)**

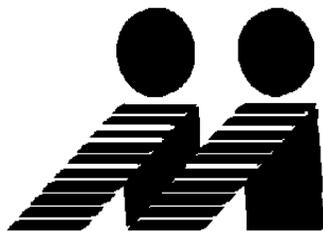
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**M. en C. MARTHA LETICIA  
CECOPIERI GÓMEZ**



Cd. Universitaria, D. F., 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ENRIQUECIMIENTO DE UNA MEZCLA DE GAS  
NATURAL POR MEDIO DE MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS SELECTIVAS”  
(Elevación Del Poder Calorífico De La Mezcla)**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**M. en C. MARTHA LETICIA  
CECOPIERI GÓMEZ**

TUTORES: DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA  
DR. JOSÉ M. DOMÍNGUEZ ESQUIVEL



---

## **LA PIEDRA**

***El distraído tropezó con ella  
el violento la utilizó como proyectil  
el emprendedor construyó con ella  
el campesino, cansado, la utilizó de asiento  
para lo niños fue un juguete  
Drummond la poetizó  
David mató a Goliat  
y Miguel Angel le sacó la mas bella escultura.***

***En todos estos casos, ¡la diferencia no  
estuvo en la piedra sino en el hombre!***

***No existe “piedra” en tu camino que  
no puedas aprovechar para tu propio  
crecimiento. Para ser exitoso no tienes que  
hacer cosas extraordinarias. Haz cosas  
ordinarias, extraordinariamente bien.***

---

***“Haz que las contrariedades te alienten  
y los obstáculos te engrandezcan”.***

***“Enfrentar los miedos..... da vida a los sueños”.***

---

***Este trabajo se realizó en el laboratorio  
de Fisicoquímica Macromolecular  
en la Facultad de Química  
de la UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO,***

***Con el Apoyo  
del INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO  
Conforme al Programa para la  
Formación de Recursos Humanos***

---

***De vez en cuando en la vida  
hay momentos de plenitud indescriptibles  
o bien, de tristeza infinita,  
que no pueden ser explicados totalmente  
por esos sonidos o símbolos llamados palabras;  
su significado,  
solo puede ser articulado  
por el inaudible  
lenguaje del corazón.***

***Como un Homenaje a mis Padres:***

***Don Cosme Ceccopieri Ramírez (†)  
Doña Amparo Gómez de la Torre (†)***

***de quienes aprendí  
hasta el último aliento de sus vidas.***

***Papá y Mamá:***

***Me siento orgullosa de ustedes.  
Porque sin ustedes, yo no sería lo que soy.  
Porque sus vidas,  
me ayudaron a encontrar mi camino  
y su dolor, ayudo a evitar el mío.  
Sus cualidades florecen en mí y en mis hijos  
y valoro como un tesoro  
el haberlas heredado de ustedes.***

---

***A mi esposo y compañero:***

***Ing. Lisandro Salinas Salazar***

***Me considero una persona afortunada  
por haberte encontrado.  
Una vez mas, Gracias,  
por quererme tal como soy,  
por apoyarme y permitirme “ser”.***

***A mis hijos:***

***Martha Alejandra  
Valeria Sofía  
Lisandro***

***Los quiero***

---

***A mis hermanos***

***Amparo, Nora Cristina, Gina Estela, Gilda Otilia,  
Cosme Antonio, Gustavo Adolfo, Francisco Javier  
y Carlos Ernesto (†) .***

---

***A mis amigos***

***y a todos los que hicieron posible  
la culminación de este trabajo.***

---

***A mis Maestros:***

***Dr. Joaquín Palacios Alquisira***

***Dr. José M. Domínguez Esquivel***

***Por sus valiosos consejos  
invaluables enseñanzas  
y atinada dirección.***

***Gracias***

---

***Con Dedicatoria Especial:***

***Al Ing. Emilio de la Torre Aldape (†)***

***pionero de la Ingeniería Petrolera en México,  
quien me dio “la primera oportunidad”  
en mi ejercicio profesional.***

---

***A la Universidad Nacional Autónoma de México***

***Al Instituto Mexicano del Petróleo***

***A todo aquel a quien este trabajo  
le sea de utilidad.***

---

OF.PCeIM/154/07

**ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ**  
 DIRECTOR GENERAL DE ADMÓN. ESCOLAR.  
**P R E S E N T E**

At'n. Lic. Balfred Santaella Hinojosa

Me permito informarle que después de analizar la situación académica de la alumna **CECOPIERI GOMEZ MARTHA LETICIA**, con número de cuenta 82805182 y no. de expediente 46340, para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales y la defensa de su tesis titulada "**Enriquecimiento de una mezcla de gas natural por medio de membranas polimérica selectivas**", el Comité Académico en su sesión del 31 de enero del presente año, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Ricardo Vera Graziano	Instituto de Investigaciones en Materiales
Primer Vocal	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química
Segundo Vocal	Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila	Instituto de Investigaciones en Materiales
Tercer Vocal	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares
Secretario	Dr. Eduardo Vivaldo Lima	Facultad de Química
Suplente	Dr. José Manuel Domínguez Esquivel	Instituto Mexicano del Petróleo
Suplente	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Investigaciones en Materiales

Sin otro particular por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial

Atentamente.

Cd. Universitaria D.F., a 7 de febrero de 2007.  
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"



DR. RICARDO VERA GRAZIANO  
 COORDINADOR

---

# Contenido

---

## Resumen

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## **CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES**

1.1 Descripción Del Problema.	9
1.2 Estimación preliminar de las propiedades de transporte.	14
1.2.1 Cálculo del coeficiente de Solubilidad.	
1.2.2 Cálculo del coeficiente de Difusión.	
1.2.3 Cálculo del coeficiente de Permeabilidad.	

## **CAPÍTULO 2 ASPECTOS TEÓRICOS**

2.1 Membranas de polímero para separación de gases.	30
2.1.1. Formación de membranas por inversión de fases.	
2.2 Propiedades de transporte en membranas para separación de gases.	34
2.2.1 Modelos Macroscópicos	
2.2.2 Modelos Microscópicos	
2.2.3 Modelos Moleculares	
2.3 La Permeabilidad y Selectividad en procesos de separación de gases mediante membranas de polímeros.	43
2.3.1 Condensabilidad	
2.3.2 Tamaño y Forma	
2.3.3 Polaridad	
2.3.4 Presión y Temperatura	
2.3.5 Volumen Libre	
2.3.6 Movilidad de la cadena	
2.3.7 Cristalinidad	
2.3.8 Entrecruzamiento	
2.3.9 Historia Térmica	

---

2.3.10 Peso Molecular

**CAPÍTULO 3 CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA ESTIMAR LA PERMEABILIDAD.**

3.1 Correlaciones empíricas entre la Permeabilidad (P) y el Volumen Libre ( $V_f$ ).	64
3.1.1 Método de W. M. LEE	65
3.1.2 Método de M. SALAME	68
3.1.3 Método de L. JIA & J. XU	72
3.1.4 Método de J. Y. PARK & D. R. PAUL	75

**CAPÍTULO 4 LÍMITE TEÓRICO DE SEPARACIÓN**

4.1 Mezclas binarias de gases ligeros.	80
--	----

**CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

5.1. Predicción de la permeabilidad en membranas de poli(imida) a partir de la estructura molecular.	93
5.2. Establecimiento del límite teórico de separación de mezclas binarias de gases	105

**CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES**

6.1 Respecto al método utilizado para estimar el coeficiente de Permeabilidad a partir de la estructura.	123
6.2 Respecto al Límite teórico de separación.	124

**APÉNDICE 1** 126

**TABLA 1-A.1-** Contribuciones Individuales De Grupo, Para La Estimación Del Volumen Molar De Los Polímeros, De Acuerdo Con Van Krevelen

**TABLA 2-A.1-** Contribuciones Individuales De Grupo, Para La Estimación De La Masa Molar Y Volumen Molar De Van Der Waals De Los Polímeros De Acuerdo Con Van Krevelen.

**TABLA 3-A.1-** Algunos Valores De  $(\pi_i)$  Para El Cálculo Del Parámetro Permachor ( $\pi$ ) Del Método De M. Salame, Para La Estimación De La Permeabilidad De Polímeros Amorfos Sin Orientación Preferencial. (Segmento en la cadena).

**TABLA 4-A.1-** Algunos Valores De  $(\pi_i)$  Para El Cálculo Del Parámetro Permachor ( $\pi$ ) Del Método De M. Salame, Para La Estimación De La Permeabilidad De Polímeros Amorfos Sin Orientación Preferencial. (Sustituyente en la cadena).

**TABLA 5-A.1-** Factores Empíricos  $\gamma_{Nk}$  y  $\beta_K$  Obtenidos A Partir Del Método De Park & Paul Y Contribuciones Individuales De Grupo, Para La Estimación Del Volumen Molar De Los Polímeros, De Acuerdo Con Van Krevelen

**APÉNDICE 2** 137

**TABLA 1-A.2.-** Unidades De Dianhídridos Y Diaminas Que Se Repiten En La Estructura De Las Poliimidias Mencionadas En Este Estudio.

**TABLA 2-A.2.-** Unidades Que Se Repiten En La Estructura De Otros Polímeros Mencionados En Este Estudio.

**APÉNDICE 3** 140

**GLOSARIO DE TERMINOS** 141

**APÉNDICE 4** 148

**Publicación:** 149

“On The Limits Of Gas Separation In CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> And CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Binary Mixtures Using Polyimide Membranes” **Martha L. Cecopieri-Gómez**, Joaquín Palacios-Alquisira, J. M. Domínguez; Journal of Membrane Science, Vol. 293, Num. 1-2, Abril (2007), pags. 53-65.

Disponible en archivo PDF en la liga DOI (Digital Object Identifier):

<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.034>

---

# Resumen

---

El propósito principal de este trabajo es el establecimiento del límite superior o frontera de desempeño en gráficos de permeabilidad versus selectividad para la separación de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en mezclas binarias de gases mediante el proceso de difusión a través de membranas de poli(imida).

La línea de frontera para mezclas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> fue reportada en trabajos previos <sup>1, 2</sup> como el mejor ajuste visual con respecto a los datos experimentales de permeabilidad y selectividad disponibles. Este procedimiento fue posteriormente justificado por Freeman <sup>3</sup> dando lugar al modelo utilizado en este trabajo para la determinación teórica de la línea que define el límite de desempeño de polímeros de poli(imida) en la separación de mezclas binarias de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Los gráficos Log-Log de permeabilidad ( $P_{A/B}$ ) versus selectividad ( $\alpha_{A/B}$ ) para la separación de los pares moleculares formados entre CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a través de polímeros de poli(imida) dan lugar a líneas cuyas pendientes ajustan bien con la diferencia entre los diámetros cinéticos moleculares, de las especies constituyentes de la mezcla binaria de gases.

La contribución de este trabajo radica en la determinación de la posición exacta de la línea que define la frontera de desempeño de los polímeros vítreos para la separación de mezclas de gases permanentes como: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Se efectuó la corrección de la posición reportada por Robeson para la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y se estableció el límite teórico (no reportado) para las separaciones de las mezclas formadas por N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, en membranas de poli(imida). Dadas las premisas en las que se basa el cálculo, las líneas de frontera de desempeño reportadas en este trabajo <sup>4</sup>, también aplican para otras familias de polímeros siempre que las interacciones polímero-gas penetrante sean despreciables.

La utilización de membranas de poli(imida) proporciona un medio para enriquecer mezclas de gas natural y elevar su potencial calórico, el cual es disminuido por la presencia de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en las mezclas resultantes en la producción de Gas Natural, durante operaciones de recuperación secundaria que emplean la inyección de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

---

Adicionalmente, a partir de los métodos reportados en la literatura para modelar la permeabilidad de gases haciendo uso del concepto de volumen libre. Mediante análisis de regresión lineal y datos de permeabilidad experimental reportados; se seleccionó el método de Lee para estimar la permeabilidad en polímeros de poli(imida) a partir de la estructura química del material y su volumen libre específico, lo que hace posible predecir las propiedades de transporte de gases permanentes por el mecanismo de solución-difusión.

La selección del método para estimar la permeabilidad conocida la estructura química del material, en combinación con el límite teórico de desempeño de los polímeros vítreos, constituye una herramienta para predecir que estructuras proporcionarían las permeabilidades en el intervalo de interés para una aplicación específica, siendo posible guiar el desarrollo de nuevos y más eficientes materiales.

---

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Robeson L. M., Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membrane Sci.* 62 (1991) 165.
- <sup>2</sup> Robeson L. M., Burgoyne W. F., Langsam M., Savoca A. C., Tien, C. F. High Performance Polymers for Membrane Separation *Polymer* 35 (1994) 23 4970.
- <sup>3</sup> Freeman B. D., Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, 32 (1999), 375.
- <sup>4</sup> Cecopieri-Gómez M. L., Palacios-Alquisira J., Domínguez J. M., On the limits of gas separation in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixtures using polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, Vol. 293, Num. 1-2, Abril (2007), pags. 53-65. Disponible en archivo PDF en la liga DOI (Digital Object Identifier): <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.034>

---

# Introducción

---

El concepto de separación de gases mediante membranas poliméricas data desde los trabajos de Mitchell y Graham; este último observó que los globos de hule natural llenos de  $H_2$  cambiaban su volumen con el tiempo, fenómeno que relacionó con la difusión del gas a través de las paredes de los globos, por lo que Graham realizó mediciones cuantitativas de la velocidad de permeación del  $H_2$  a través de películas de hule natural. Posteriormente Monsanto desarrolló el sistema de membranas "Prism", utilizado en la recuperación de  $H_2$  en el proceso de síntesis del amoníaco. A partir ello se registra una enorme expansión en el campo de las membranas de polímero (Koros y Fleming). <sup>(1)</sup>.

Actualmente la industria petrolera necesita efectuar la separación a nivel industrial de una variedad de especies químicas en fase gaseosa, en particular,  $CO_2$  y  $N_2$  en mezclas con  $CH_4$  mediante procesos a gran escala entre los que destacan: (1). Recuperación Criogénica, (2). Adsorción con Cambio de la Presión y (3). Sistemas de Membranas Poliméricas.

La Recuperación Criogénica <sup>(2)</sup> se basa en la diferencia de volatilidad relativa de los gases a muy baja temperatura y es la técnica de operación mas utilizada. Un pre-tratamiento y la separación en la "caja fría" permiten aprovechar la condensación parcial de los componentes de la mezcla. La operación es compleja y costosa requiriendo infraestructura, una gran inversión inicial además de un enorme consumo de energía. Las temperaturas involucradas son extremadamente bajas, elevando los costos de operación. Este proceso solo es económico a muy elevados flujos de tratamiento <sup>(3)</sup>.

La Adsorción con Cambio de Presión <sup>(2)</sup> (PSA) se basa en la adsorción selectiva de uno o más componentes de una mezcla gaseosa en un material adsorbente poroso (zeolitas o carbón activado). Las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, por lo que el adsorbato puede ser desadsorbido fácilmente mediante un incremento de la temperatura (TSA) o mediante una reducción de la presión parcial del adsorbato. El ciclo se caracteriza por la adsorción a presión alta y la regeneración a bajas presiones (Pressure Swing Adsorption).

Los sistemas PSA implican un costo inicial inferior, respecto a la recuperación criogénica, pero superior al requerido en la separación mediante membranas. No es una técnica de purificación tan eficiente en cuanto al porcentaje de recuperación y pureza final obtenida. PSA no se recomienda en operaciones a alta presión (1,000 – 2,000 psi.), debido al incremento en sus costos de inversión,

---

además de pérdidas mayores de gas, durante el proceso de regeneración a baja presión, afectando directamente el porcentaje de recuperación <sup>(3)</sup>.

Las Membranas de Polímero utilizadas en la separación de gases están predominantemente constituidas de polímeros vítreos tales como polisulfonas, poliamidas, polieter-imidas, poliimididas y poliamida-imidas entre otros <sup>(4, 5)</sup>. Las membranas de polímero para la separación de gases son materiales densos, no porosos y sus propiedades de separación se basan en las diferencias de solubilidad y difusividad de los componentes de la mezcla gaseosa a través de la membrana.

Generalmente, la solubilidad de un componente (condensabilidad) aumenta mientras que su difusividad disminuye con el incremento del peso molecular. Por ello, la pureza obtenida en uno de los componentes de la mezcla depende del factor de separación, de la relación de presión y de la composición de la alimentación, siendo la diferencia de presión sobre la membrana lo que determina el área requerida de la misma.

Los sistemas de separación mediante membranas son generalmente mas económicos en cuanto a su inversión inicial con respecto a los sistemas PSA y criogénicos; se obtienen purezas elevadas con muy alta eficiencia de separación, definida por los arreglos de ingeniería (número de pasos) en los módulos de separación, los que son compactos en su instalación y de operación sencilla, fácilmente adaptables a los cambios de composición en la alimentación, además de no requerir un alto consumo de energía. Son ideales para operaciones a presiones elevadas (300 – 2000 psi) y su temperatura de operación depende de la temperatura máxima de operación del polímero <sup>(3)</sup>.

La selección final del proceso de separación depende del análisis de varios factores como son: (1). La composición de la corriente de alimentación; (2). Los requerimientos de los subproductos; (3). Las condiciones de presión, temperatura y pureza; (4). Los márgenes de recuperación de las especies de interés y (5). Factores económicos.

Considerando las características distintivas de cada uno de los procesos de separación antes citados, la separación de gases mediante membranas de polímero, ofrece las mayores ventajas en cuanto a la infraestructura necesaria, costo de operación, eficiencia en la separación, consumo de energía, y condiciones de operación, lo que convierte a estos sistemas en una opción interesante.

El proceso de separación de gases mediante membranas de polímero comprende a varios aspectos: la síntesis del material polimérico y su caracterización; análisis de los modelos predictivos que describen las propiedades de transporte del material en función de su estructura química, la metodología de preparación de la membrana y la caracterización de sus parámetros físicos, e.g. microestructura, el diseño del equipo de permeación, así como la experimentación para determinar las propiedades de transporte y otros parámetros que coadyuvan al entendimiento,

descripción, simulación, predicción y diseño de nuevos materiales para resolver un problema específico de separación.

La separación de gases mediante membranas de polímero conforma una problemática compleja. Por ello, la presente investigación enfatiza la separación entre el Dióxido de Carbono, el Nitrógeno y el Metano (principal componente del gas natural), abordando el tema tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético.

Se llevó a cabo un cálculo preliminar basado en las técnicas propuestas por van Krevelen, para estimar las propiedades de transporte de los polímeros. Con respecto a los métodos de predicción, se efectuó un análisis de los modelos según la teoría del volumen libre, para la estimación de la permeabilidad y selectividad de las estructuras de poli(imida), así como la estimación del límite teórico de separación.

Los aspectos considerados en este trabajo exploran la factibilidad de separación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ , mediante la permeación selectiva a través de membranas de poli(imida), con el propósito de obtener datos útiles para la separación de componentes de las mezclas binarias a partir de la terna  $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ .

La contribución principal de este trabajo radica en el establecimiento del límite teórico de separación el cual no había sido reportado anteriormente, mismo que establece la frontera de desempeño de los materiales poliméricos en la separación de gases ligeros, lo cual es aplicable no solo a este caso sino a cualquier otro material polimérico.

En general, las membranas de polímero han encontrado aplicaciones exitosas en la industria petrolera para la separación y purificación de hidrocarburos por ejemplo: (1) Recuperación Secundaria de Hidrocarburos, (2). Endulzamiento de Gas Natural (GN)<sup>(6)</sup>, (3). Deshidratación de GN y (4). Purificación de Biogas<sup>(4, 7)</sup>.

En la recuperación secundaria de hidrocarburos (HC's), el  $\text{CO}_2$  se utiliza como gas propelente para incrementar la producción facilitando el transporte del aceite crudo a la superficie, ya que su viscosidad disminuye con la disolución del  $\text{CO}_2$  en el mismo. La composición de los HC's es variable, conteniendo cantidades sustanciales de metano mezclado con  $\text{CO}_2$ . Por tanto, el gas natural y el  $\text{CO}_2$  deben separarse, para ser utilizado el primero como energético o como materia prima de la industria petroquímica, mientras que el segundo puede reutilizarse en el ciclo de inyección.

El gas natural (GN) asociado al crudo, contiene entre otras impurezas gases ácidos como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Estos se separan mediante el proceso de absorción en soluciones de aminas y alcanolaminas<sup>(8, 9)</sup> (70% de los procesos de endulzamiento de GN utilizan este proceso). El GN se obtiene de los yacimientos productores a presión elevada, condición ideal para su tratamiento con membranas<sup>(10, 11)</sup> ya que ambos gases ácidos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) permean más rápidamente que el metano.

Spillman <sup>(12)</sup> reportó una comparación económica de los procesos de purificación del GN por eliminación de gases ácidos mediante el tratamiento con aminas, con respecto a los sistemas de membranas de polímeros, concluyendo que los sistemas híbridos o combinados pueden ser económicamente atractivos. Por ejemplo, una cantidad importante de CO<sub>2</sub> puede separarse mediante procesos de absorción en alcanolaminas, <sup>(13)</sup> mientras que la purificación final del gas natural puede llevarse a cabo mediante membranas. Los procesos combinados tienen la ventaja de alcanzar niveles de pureza que no pueden conseguirse mediante alguna de las operaciones individuales.

Los procesos de separación mediante membranas densas requieren que estas sean casi perfectas, porque aún el más pequeño defecto se traduce en una disminución de la selectividad. En el proceso de purificación del GN la deshidratación ocurre simultáneamente con la eliminación del CO<sub>2</sub>. El proceso evita la saturación con vapor de agua en la superficie de salida de la membrana, haciendo circular una corriente de aire seco a presión ambiental en la cara de salida de la membrana. Generalmente una parte del gas seco producido por el sistema, se utiliza como gas de arrastre <sup>(14, 15)</sup>.

También las membranas se utilizan en la purificación del biogas que se produce a presión atmosférica como resultado de la descomposición a campo abierto de la materia orgánica bajo condiciones anaeróbicas (Digestión Anaeróbica). Su composición es aproximadamente 40 - 45 % CO<sub>2</sub>, 54 - 59 % CH<sub>4</sub>, 4% N<sub>2</sub>, 1% O<sub>2</sub>, humedad (1%), y trazas de H<sub>2</sub>S. Cuando el sitio a campo abierto se aísla para su explotación, primero se elimina el H<sub>2</sub>S mediante procesos de absorción, posteriormente se alimenta la mezcla a un sistema de membranas a alta presión para aumentar la eficiencia de la separación, lo que enriquece la mezcla gaseosa en metano <sup>(16, 17)</sup>.

## HIPOTESIS

Para la separación de  $N_2$  y  $CO_2$  de una mezcla de gas natural mediante el uso de membranas de polímeros vítreos como las (poli)imididas, es preciso conocer el límite teórico de desempeño, definido por el tamaño de las especies a separar y por las interacciones entre el polímero utilizado como medio de separación y los componentes de la mezcla gaseosa. La variación de la permeabilidad respecto a la selectividad proporciona esta información útil a través de una gráfica en donde la aproximación o la lejanía de este límite, establece la facilidad o la dificultad para efectuar la separación.

## OBJETIVOS

Determinar el límite teórico de separación de  $N_2$  y  $CO_2$  de una mezcla de gas natural, para evaluar la factibilidad de separación y el enriquecimiento en metano de la mezcla de interés mediante membranas de (poli)imida.

## METODOLOGÍA

- Evaluar teóricamente las (poli)imididas (PI's) de prueba:

Estimar las propiedades de transporte mediante la integración de efectos de grupo, "contribuciones de grupo" de D. W. van Krevelen.

Estimar el volumen libre promedio de los materiales susceptibles de evaluación, en función de su estructura, densidad y volumen de Van der Waals, obtenidos mediante métodos de integración de efectos de grupo (contribuciones de grupo).

- Búsqueda de modelos que describan las propiedades de transporte, permeabilidad y selectividad, con base en la estructura molecular y el volumen libre.

Selección del modelo más adecuado para predecir la permeabilidad en (poli)imididas.

- Identificación de la frontera o límite superior de separación de Robeson, para mezclas binarias de gases.
- Aplicación del modelo de Freeman en el establecimiento del límite teórico de separación de mezclas binarias de gases:  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  en membranas de poli(imida).

Comparación con otros polímeros.

## **ALCANCE**

Proponer un método para estimar la permeabilidad y selectividad de membranas de poli(imida) partiendo del concepto de volumen libre y de la estructura molecular, que en combinación con el conocimiento del límite teórico de desempeño, oriente el desarrollo de nuevas estructuras poliméricas útiles para la separación de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  de una mezcla de gas natural. El enriquecimiento de metano en el gas natural permite incrementar su poder calorífico y su precio de mercado.

## REFERENCIAS

- Koros, W. J., Fleming, G. K., Membrane Base Gas Separation, *J. Membrane Science*, 83, (1993), pp. 1-80.
- <sup>2</sup> Cauwenberg V., Hoving E. Applications of Membrane Gas Separations Within the Chemical Industry, Symposium on Membrane Technology in Petroleum, Petrochemical and Gas Processing. 221st National Meeting, American Chemical Society. San Diego, Ca., USA, April 1-5, (2001), pp. 142-144.
- <sup>3</sup> Prasad, R., Shaner, R. L. Doshi, K. J., "Comparison of Membrane with other Gas Separation Technologies". In *Polymeric Gas Separations Membranes*, Paul, D. R., Yampol'skii Y. P. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL., Chapter. 11, pp. 513-623, (1994),
- <sup>4</sup> Nakagawa T., "Industrial Application of Membranes for Gas Separation in Japan"; in *Polymeric Gas Separations Membranes*, Paul, D. R., Yampol'skii Y. P. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL., Chapter. 9, pp. 399-433 (1994),
- <sup>5</sup> Ohlrogge K., Keil B., Wind J. Dehydration and Hydrocarbon Dewpointing of Natural Gas by Membrane Technology. Symposium on Membrane Technology in Petroleum, Petrochemical and Gas Processing. 221st National Meeting, American Chemical Society. San Diego, Ca., USA, April 1-5, (2001), pp. 138-141.
- <sup>6</sup> Morales G. V., Tirado G. M., Cabrera D. E. Simulación del Proceso de Endulzamiento de Gas Natural, *Información Tecnológica*. (2006), Vol. 16, No.6, pp. 33-36. ISSN: 0718-0764 [Disponible on Line: <http://www.scielo.cl/scielo.php?>]
- <sup>7</sup> Baker, R. W., Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002), pp.1393-1411.
- <sup>8</sup> Rebolledo-Libreros M. E., Trejo A., Gas Solubility of H<sub>2</sub>S in Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol at 313,343 and 393 K in the range 2.5 – 1036 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, V 224, N1, 15 Sept. (2004) pp. 83-88.
- <sup>9</sup> Rebolledo-Libreros M. E., Trejo A., Gas Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, V 218, N2, 28 Apr. (2004) pp. 261-267.
- <sup>10</sup> Li S., Martinek J. G., Falconer J. L., Noble R. D. and Gardner T. Q., High-Pressure CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> Separation Using SAPO-34 Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005), 44, 3220-3228.
- <sup>11</sup> Orme C. J., Stewart F. F., Mixed Gas Hydrogen Sulfide Permeability and Separation Using Supported polyphosphazene Membranes. *J. Membrane Science*, 253, (2005), pp. 243-249
- <sup>12</sup> Spillman R. W. *Chemical Engineering Progress*, 85, 41 (1989).
- <sup>13</sup> Bhide, B. D., Stern, S. A. Membrane Processes for Removal of Acid Gases from Natural Gas. I.- Process configurations and optimization of operating conditions. *J. Membrane Science*, 81, (1993), pp. 209-237.
- <sup>14</sup> Jay M. S. "Commercial and Practical Aspects of Gas Separation Membranes", in *Polymeric Gas Separations Membranes*, Paul, D. R., Yampol'skii Y. P. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL., Chapter. 10, pp. 441-512 (1994),
- <sup>15</sup> Metz S. J., van de Ven W. J. C., Potreck J., Mulder M. H. V., Wessling M., Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes. *J. Membrane Science*, 251 (2005) 29-41.
- <sup>16</sup> Rautenbach, R., Welsch, K., Treatment of Landfill Gas by Gas Permeation-Pilot Plant, Results and Comparison to Alternatives. *Gas Sep. Purif.*, 7 (1), 1993, pp. 31-37.

<sup>17</sup> Röhr, M., Wimmerstedt. A Comparison of Two Commercial Membranes Used for Biogas Upgrading. *Desalination*, 77, (1990) pp. 331-345.

# 1

---

## ANTECEDENTES

---

### 1.1 DESCRIPCION DEL PROBLEMA

La inyección de gas natural (GN) es un procedimiento para mantener la presión de los yacimientos en la recuperación secundaria de hidrocarburos<sup>(1, 2)</sup>, recientemente se ha optado por la recuperación del GN ya que es un valioso energético y materia prima en la industria petroquímica y de refinación (producción de hidrógeno, metanol y amoníaco).<sup>(3)</sup> Además, este energético posee una disponibilidad limitada y constante incremento de precio por lo que su re-inyección resulta poco atractiva desde el punto de vista económico.

La sustitución del GN como gas de inyección por nitrógeno, dióxido de carbono y gases de combustión, genera la expectativa de que los hidrocarburos extraídos serán contaminados con los gases utilizados para mantener la presión, disminuyendo con ello las propiedades y el valor energético de los hidrocarburos ligeros, componentes del gas natural.

Una vía alternativa es el uso de membranas poliméricas del tipo poliimida, materiales que permiten la separación de gases como  $N_2$  y  $CO_2$ , cuya presencia en el GN provoca la disminución del poder calorífico y por tanto del valor económico del energético.

La Tabla 1.1, presenta la composición típica del gas natural correspondiente a los campos del sureste de México, así como el cálculo de la potencia calorífica, estimada a partir de los calores de combustión de los componentes de la mezcla. En la Tabla 1.1, podemos observar que el gas natural, esta mayoritariamente compuesto por metano y en menor proporción, por hidrocarburos entre  $C_2$  y  $C_6$ , cuyo contenido determina su potencia calorífica, misma que establece el valor comercial del energético.

Aunque el  $CO_2$  y el  $H_2S$  generan un aporte al calor de reacción, equivalente al calor de combustión de estos componentes, ambas contribuciones no se consideran en esta estimación, ya que estos componentes de la mezcla se eliminan mediante un tratamiento previo de la corriente de interés.

---

**TABLA 1.1.-** Composición Típica y Potencia Calorífica del GN en función de los calores de combustión de sus componentes <sup>(4)</sup>.

Componentes	Composición (% mol)	Calor de Combustión <sup>(a)</sup> (Kcal/g mol)	Potencia Calorífica (Kcal/g mol)
N <sub>2</sub>	1.4836	0	0.00
CO <sub>2</sub>	0.0664	0 (*)	0.00
H <sub>2</sub> S	0.0008	0 (*)	0.00
METANO	80.3999	212.8	171.09
ETANO	12.6512	372.8	47.16
PROPANO	4.2986	530.6	22.80
ISOBUTANO	0.2595	686.4	1.78
BUTANO (n)	0.5239	688.2	3.60
ISOPENTANO	0.1014	843.3	0.855
PENTANO (n)	0.1447	845.2	1.22
HEXANOS	0.0700	995.0	0.696
Total	<b>100</b>		<b>249.201</b>
		<b>Potencia Calorífica del GN</b>	<b>1,250 (BTU/ft<sup>3</sup>)</b>

(1 g-mol = 0.7916 ft<sup>3</sup>    1 BTU = 0.2520 Kcal)

La Tabla 1.2, muestra la composición de una corriente de gas natural obtenida de un campo con inyección de nitrógeno; en la tabla se observa que la presencia de 30.5 % mol de nitrógeno en la mezcla disminuye la potencia calorífica del energético, hasta casi 19% (respecto de los datos en la Tabla 1.1), con el consecuente impacto en su precio de comercialización.

<sup>a)</sup> Hougen, Watson & Ragatz, Chemical Process Principles, Part I, Material and Energy Balances, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1974), pp 519-524.

(\*) Aunque proporcionan un aporte al calor de combustión, este no se considera en el cálculo ya que mediante un tratamiento previo de la corriente, se eliminan estos componentes de la mezcla de interés.

**TABLA 1.2.-** Composición inicial de referencia y Potencia Calorífica del GN en función de los calores de combustión de sus componentes <sup>(4)</sup>.

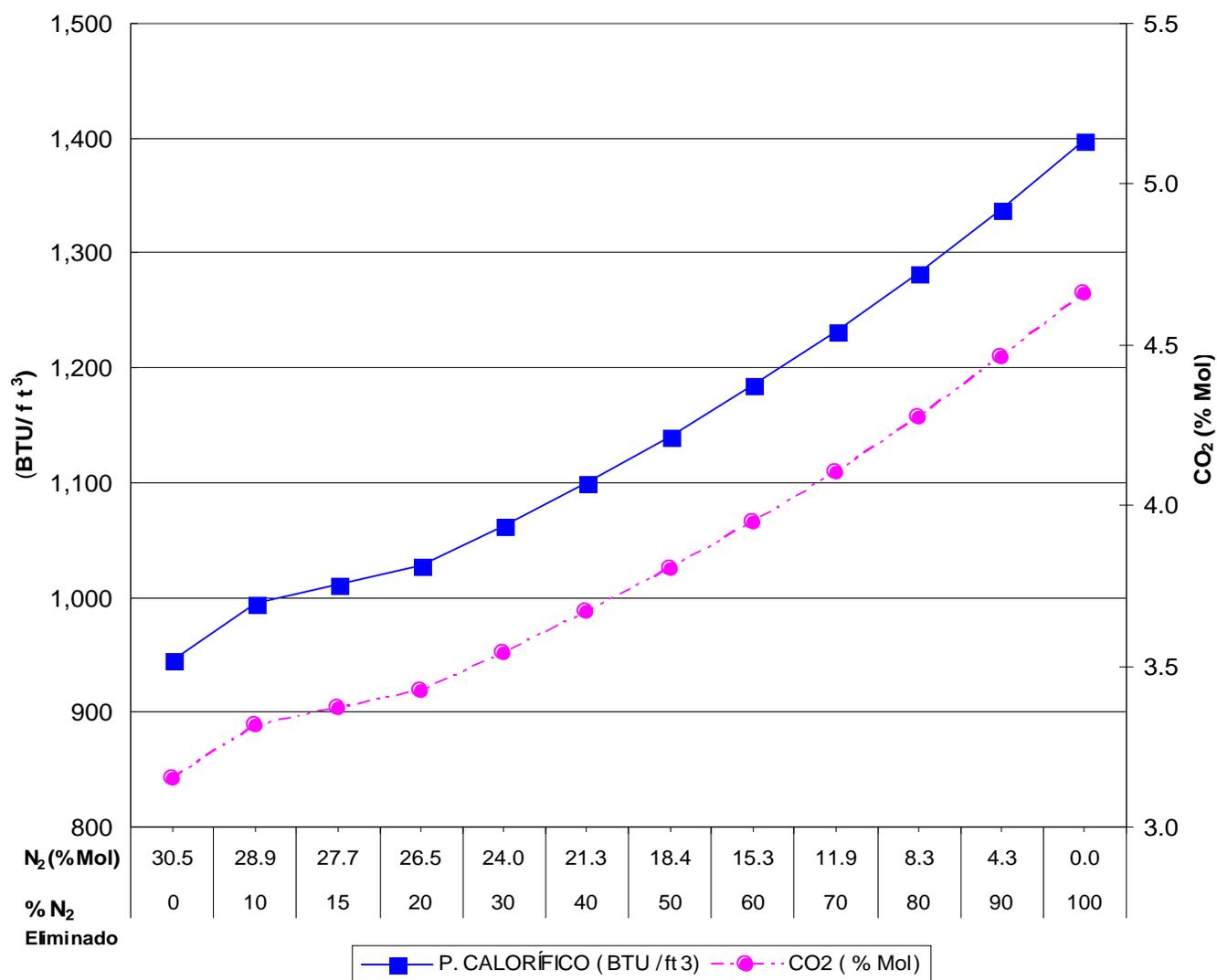
Componentes	Composición (% mol)	Calor de Combustión <sup>(b)</sup> (Kcal/g mol)	Potencia Calorífica (Kcal/g mol)
N <sub>2</sub>	30.5	0	0.00
CO <sub>2</sub>	3.148	0 (*)	0.00
H <sub>2</sub> S	1.949	0 (*)	0.00
METANO	43.43	212.8	92.42
ETANO	10.03	372.8	37.39
PROPANO	5.294	530.6	28.09
ISOBUTANO	0.694	686.4	4.76
BUTANO (n)	2.361	688.2	16.24
ISOPENTANO	0.748	843.3	6.30
PENTANO (n)	0.949	845.2	8.02
HEXANOS	0.897	995.0	8.92
<b>Total</b>	<b>100</b>		<b>202.16</b>
		<b>Potencia Calorífica del GN</b>	<b>1,013 (BTU/ft<sup>3</sup>)</b>

La Figura 1.1 presenta la variación de la potencia calorífica (BTU/ft<sup>3</sup>) de la composición de referencia, en función del contenido de nitrógeno (% mol) eliminado de la corriente inicial de GN, ante el cambio del contenido de CO<sub>2</sub> presente en la mezcla.

Adicionalmente, por razones de seguridad el gas natural que se transporta a través de las redes de distribución debe cumplir las especificaciones respecto a su poder calorífico (950 a 1050 Btu/ft<sup>3</sup>) <sup>(5)</sup> y de acuerdo con las Tablas 1.1 y 1.2, el gas natural contiene cantidades significativas de etano, propano, butano y pentano que elevan su poder calorífico, impidiendo que este sea alimentado a una línea de distribución para ser empleado como combustible; además, los hidrocarburos C<sub>2+</sub> son valiosos y pueden ser recuperados para un uso alternativo. También, la combustión del GN en presencia de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO, reduce la eficiencia y hace evidente la necesidad de eliminar los componentes indeseables, recuperar los hidrocarburos C<sub>2+</sub> y proporcionar al gas sus valores de especificación en Btu/ft<sup>3</sup>.

<sup>b0</sup> Hougen, Watson & Ragatz, Chemical Process Principles, Part I, Material and Energy Balances, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1974), pp 519-524.

(\*) Aunque proporcionan un aporte al calor de combustión, este no se considera en el cálculo ya que mediante un tratamiento previo de la corriente, se eliminan estos componentes de la mezcla de interés.



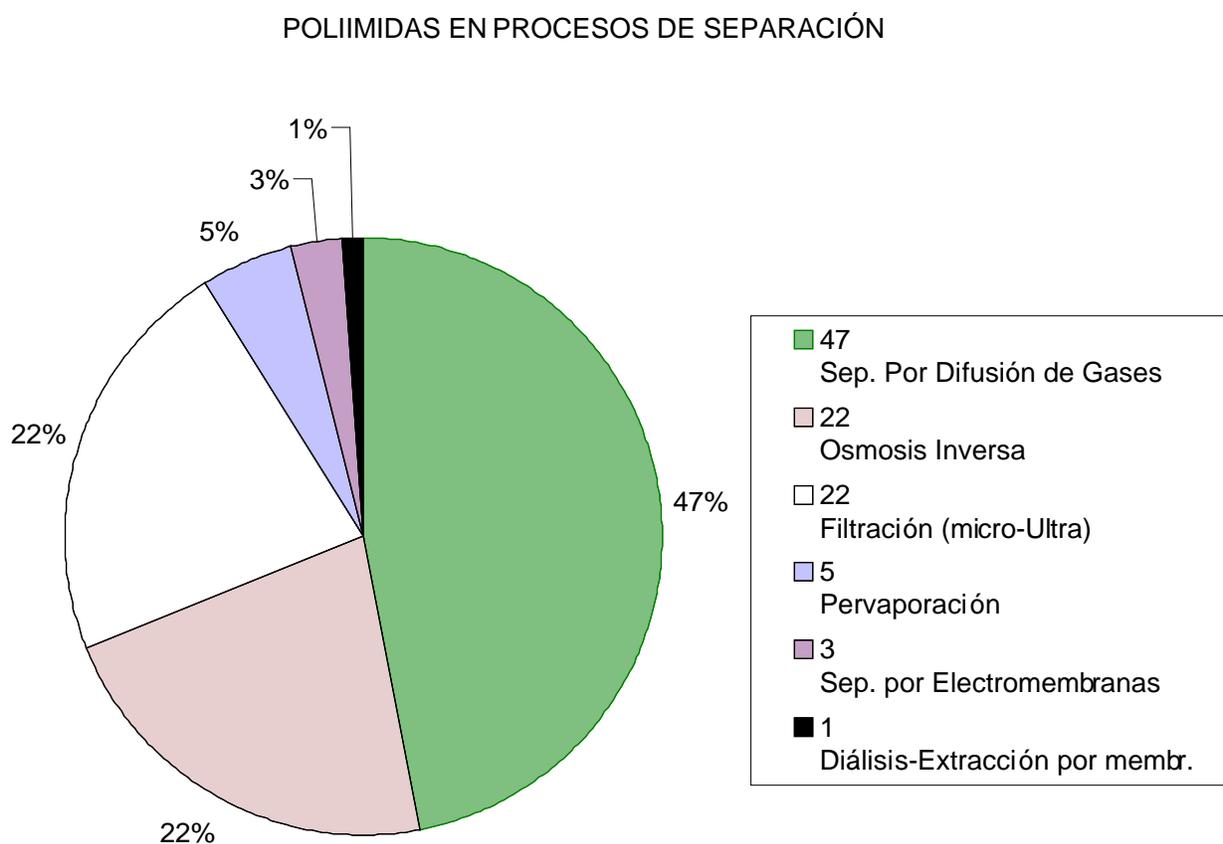
**Figura 1.1.-** Variación de la Potencia calorífica del Gas Natural, conforme se elimina el nitrógeno de la corriente de interés <sup>(4)</sup>.

Por lo anterior, se propone el uso de membranas de polímero para el tratamiento del GN. Las poli(imidas) son los materiales idóneos para este propósito por sus propiedades de transporte (permeabilidad y selectividad) y separación de gases, siendo competitivos con respecto a otros polímeros vítreos pero su gran potencial no ha sido totalmente explotado en aplicaciones de interés para la industria petrolera.

Para conseguir una permeabilidad y selectividad adecuadas, es necesario disponer de membranas con estructuras que posean cadenas rígidas, con un grado de empaquetamiento definido de acuerdo al tamaño del permeante para

obtener una distribución estrecha de “volumen libre”. En otras palabras, se requiere aplicar un concepto similar al de las mallas moleculares (zeolitas).

Un análisis sobre las aplicaciones de las membranas de poli(imida) en procesos de separación indica que casi la mitad (47%) están enfocadas a la separación de gases por difusión (Fig. 1.2); 22% se aplican a procesos de osmosis inversa, micro y ultra filtración; 5% a procesos de separación por pervaporación, mientras que una pequeña porción (3%) se utiliza en separaciones por electromembranas y tan solo 1% se destina a procesos de separación por diálisis. Por otro lado, la actividad de investigación en este campo (membranas poliméricas) se desarrolla principalmente en Japón (55%), USA (35%), Francia (5%), Alemania (4%) y Gran Bretaña (1%) <sup>(6)</sup>.



**Figura 1.2.-** Porcentaje de Aplicación de Membranas de PI en procesos de Separación <sup>(6)</sup>.

## 1.2 ESTIMACIÓN PRELIMINAR DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE POR EL MÉTODO DE CONTRIBUCIONES D. W. VAN KREVELEN <sup>(7)</sup>

### 1.2.1 Cálculo del coeficiente de solubilidad, S.

Se define S como la cantidad de sustancia (volumen de gas) por unidad de volumen de disolvente (polímero), en equilibrio con una unidad parcial de presión. [ cm<sup>3</sup> (STP) /cm<sup>3</sup> bar ], [ cm<sup>3</sup> (STP) /cm<sup>3</sup> Pa ].

Van Amerongen (1950) estableció una relación simple entre la solubilidad de varios gases en polímeros viscoelásticos y su temperatura de ebullición, temperatura crítica y temperatura de Lennard-Jones. Michaels and Bixler (1961) demostraron la relación exacta, entre la solubilidad del gas y su temperatura de Lennard-Jones <sup>(7)</sup>. Esta relación es una primera aproximación para estimar el coeficiente de solubilidad en los polímeros vítreos.

Han sido establecidas expresiones empíricas análogas, para los polímeros vítreos amorfos, derivadas de datos experimentales. Los tres parámetros principales de la solubilidad son: S<sub>(298)</sub>, S<sub>0</sub> y ΔH<sub>s</sub>/R, los cuales pueden estimarse a partir de:

$$\text{Log } S_{(298)} = -7.4 \pm 0.010 (\epsilon/k) \pm 0.6 \quad (1.1)$$

$$\text{Log } S_0 = -6.65 - 0.005 (\epsilon/k) \pm 1.8 \quad (1.2)$$

$$10^{-3} (\Delta H_s/R) = 0.5 - 0.010 (\epsilon/k) \pm 1.2 \quad (1.3)$$

S<sub>0</sub> = Factor pre-exponencial de la solubilidad, [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> Pa ]

Para cualquier tipo de polímero amorfo, es posible estimar la variación de S respecto a la temperatura, de acuerdo con:

$$\text{Log } S_{(T)} = \text{Log } S_0 - 0.435 (\Delta H_s/RT) \quad (1.4)$$

$$\text{Log } S_{(T)} = \text{Log } S_{(298)} - 0.435 (\Delta H_s/R)(1/T - 1/298) \quad (1.4.a)$$

ΔH<sub>s</sub> = Calor molar de adsorción , [kJ/mol ó kcal/mol]

ΔH<sub>s</sub>/R = 10<sup>3</sup>[°K]

(ε/k) = Temperatura de Lennard-Jones, [°K]

R = Constante Universal de los Gases, [8.3144 J/mol °K]

La Tabla 1.3, muestra los coeficientes de solubilidad y selectividades a la solubilidad (S<sub>A</sub>/S<sub>B</sub>), de diferentes gases, estimadas mediante el cálculo con la ecuación (1.1).

**TABLA 1.3** - Coeficiente de solubilidad y selectividades a la solubilidad de diferentes gases a 25°C.

GAS	(*)		$S_{(298)} \text{ (cm}^3\text{(STP)/cm}^3\text{ Pa)} \times 10^7$		SELECTIVIDAD ( $S_A/S_B$ )	
	TEMP. L-J	$S_{(298)} \times 10^7$	INTERVALO DE VARIACIÓN		(298 °K)	
	ε/k (°K)	(cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> Pa)	MIN.	MAX.	S(N <sub>2</sub> )/S(CH <sub>4</sub> )	S(CO <sub>2</sub> )/S(CH <sub>4</sub> )
N <sub>2</sub>	71	2.042	0.513	8.13		
CH <sub>4</sub>	149	12.303	3.1	49		
CO <sub>2</sub>	195	35.5	8.91	141.3		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	216	57.55	14.5	230.7	0.166	2.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	237	93.3	23.5	371.5		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	331	812.8	204.1	3236		

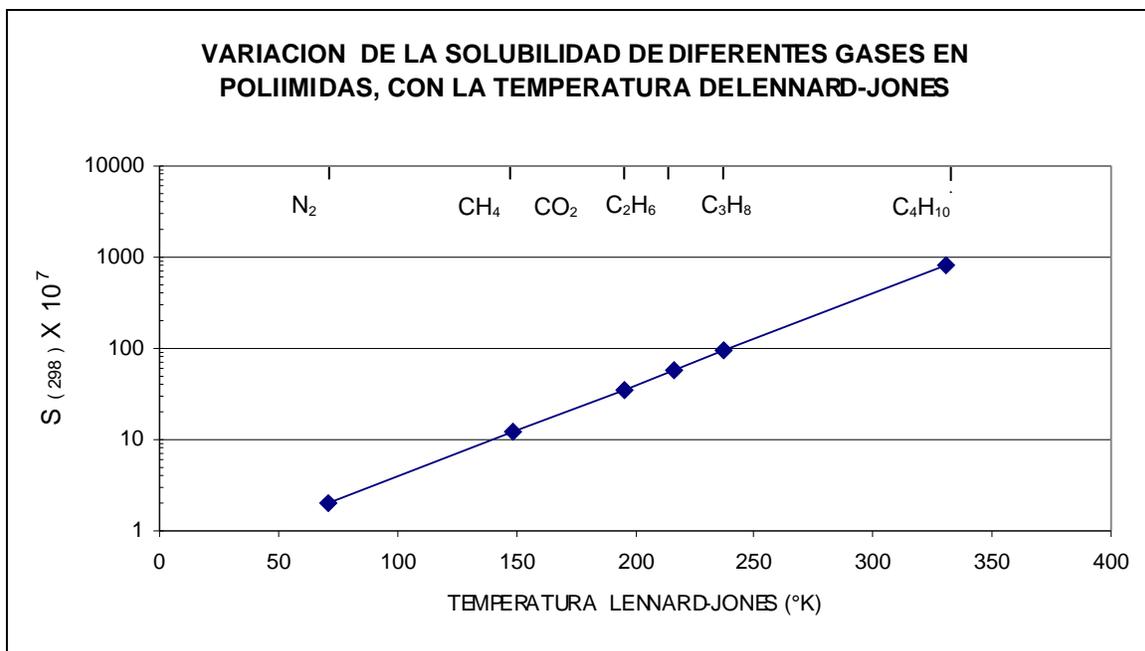
(\*) Temperatura de Lennard-Jones

En la Tabla 1.4 se registran los valores estimados del factor pre-exponencial de la solubilidad,  $S_0$ , el calor molar de adsorción,  $\Delta H_s$  y los intervalos de variación de ambos, calculados para los gases estudiados, a partir de las ecuaciones 1.2 y 1.3. El signo negativo de  $\Delta H_s$  significa que el proceso es exotérmico (la energía involucrada es mayor, que la energía necesaria para generar un espacio de tamaño molecular en el polímero).

**TABLA 1.4** - Factor pre-exponencial y calor molar de adsorción, estimado para varios gases a 25 °C.

GAS	$S_0 \times 10^7$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> Pa)	$S_0 \times 10^7$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> Pa)		$\Delta H_s$ (kJ/mol)	$\Delta H_s$ (kJ/mol)	
		INTERVALO DE VARIACIÓN			INTERVALO DE VARIACIÓN	
		MIN.	MAX.		MIN.	MAX.
N <sub>2</sub>	0.988	0.0156	62.37	-1.75	-11.65	8.15
CH <sub>4</sub>	0.402	0.0064	25.4	-8.3	-18.3	-1.7
CO <sub>2</sub>	0.237	0.00376	14.96	-12.05	-22.05	-2.05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.186	0.00295	11.74	-13.8	-23.8	-3.8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.146	0.00232	9.22	-15.6	-25.6	-5.6
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0495	0.00079	3.12	-23.4	-33.4	-13.4

La Fig. 1.3 muestra la variación de  $S_{(298)}$  respecto a la temperatura de Lennard-Jones, observándose como era de esperarse, que la solubilidad aumenta con el tamaño molecular (mayor condensabilidad), de acuerdo con Michaels & Bixler (1961).



**Figura 1.3-** Variación de la constante de solubilidad con la temperatura de Lennard-Jones de diferentes gases, en poliimididas como medio de permeación.

### 1.2.2 Cálculo del Coeficiente de Difusión, D.

Se define a D como la cantidad de materia que pasa por segundo a través de una unidad de área transversal de membrana, bajo la influencia de un gradiente de concentración. Sus unidades son: [ cm<sup>2</sup> / s ], [ m<sup>2</sup> / s ].

Para polímeros vítreos amorfos (T<sub>g</sub> > 298°K) la Energía de Activación a la difusión, E<sub>D</sub>, es proporcional al cuadrado del diámetro de colisión ( $\phi_c$ ); si se toma al N<sub>2</sub> como gas estándar de comparación, podemos definir el factor ( p ) como un parámetro característico para el polímero:

$$p = (\phi_{c,N_2} / \phi_{c,X})^2 \cdot 10^{-3} (E_D / R) \quad (1.5)$$

$\phi_{c,X}$  = Diámetro de colisión del gas de interés

El parámetro p se puede graficar contra la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, para obtener un índice de rigidez molecular para el polímero aunque los datos muestran algo de dispersión, la tendencia general es inequívoca (van Krevelen 1972). La gráfica obtenida corresponde a la siguiente expresión, válida para polímeros vítreos amorfos (T<sub>g</sub> > 298°K)

$$p = 7.5 - 2.5 \times 10^{-4} (T_g - 298)^{3/2} \quad (1.6)$$

T<sub>g</sub> = Temperatura de transición vítrea, [°K]

Conocido el valor de T<sub>g</sub>, temperatura de transición vítrea del polímero, podemos estimar el valor de p a partir de la ecuación (1.6), la cual en combinación con los

diámetros de colisión del gas permeante y el N<sub>2</sub> como referencia, nos permite estimar E<sub>D</sub>, Energía de Activación para la difusión, haciendo uso de la ec.(1.5).

En general, para polímeros vítreos amorfos:

$$\text{Log } D_0 = 10^{-3} (E_D/R) - 5 \pm 0.8 \quad (1.7)$$

$$\text{Log } D_{(298)} = \text{Log } D_0 - 1.46 \times 10^{-3} (E_D/R) \quad (1.8)$$

$$\text{Log } D_{(T)} = \text{Log } D_0 - (435/T) \times 10^{-3} (E_D/R) \quad (1.9)$$

$$\text{Log } D_{(T)} = \text{Log } D_{(298)} - 0.435 (E_D/R) (1/T - 1/298) \quad (1.10)$$

D<sub>0</sub> = Factor pre-exponencial de la difusión, [cm<sup>2</sup>/seg];

D<sub>(298)</sub> = Coeficiente de difusión a 298 K (25 °C), [cm<sup>2</sup>/seg];

D<sub>(T)</sub> = Coeficiente de difusión a la temperatura de interés ( K ), [cm<sup>2</sup>/seg];

La Tabla 1.5 presenta los valores de E<sub>D</sub>, Energía de Activación para la difusión, obtenidos a partir de la ecuación (1.5), para diferentes gases como función de la variable T<sub>g</sub> representada como (T<sub>g</sub> – 298 ); factor que se conoce como “distancia térmica” (respecto a la temperatura ambiente) que esta probablemente relacionada con la fracción de volumen libre (FFV). En el caso de polímeros hulosos (viscoelásticos) amorfos, FFV aumenta con una disminución en T<sub>g</sub>, y en los polímeros vítreos, FFV se incrementa con T<sub>g</sub> (lo cual aumenta la formación de micro-cavidades), disminuyendo la energía de activación <sup>(7)</sup>.

**TABLA 1.5** - Energías de Activación a la Difusión obtenidas por el método de van-Krevelen, para varios gases en poliimididas. (ec. 1.5 )

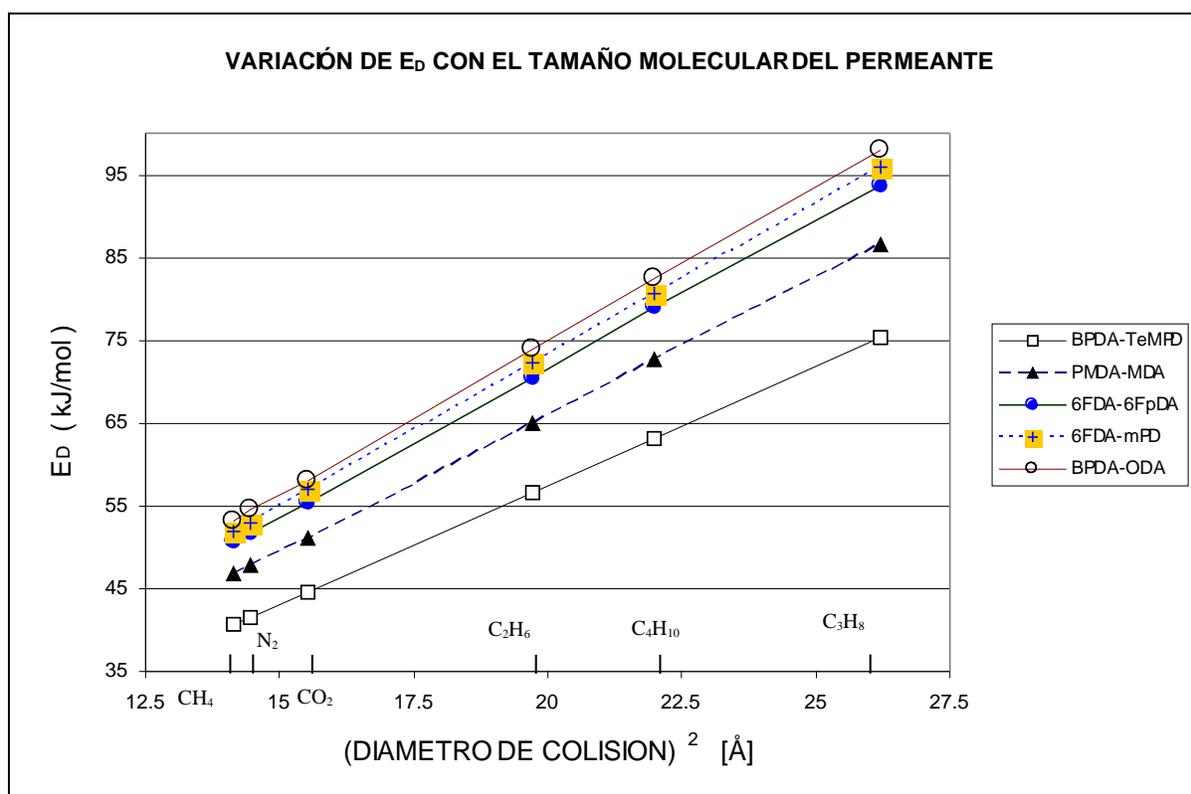
ϕ colisión [Å] <sup>(7)</sup> ⇒	T <sub>g</sub> (°C)	G A S E S					
		CH <sub>4</sub> 3.76	N <sub>2</sub> 3.8	CO <sub>2</sub> 3.94	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 4.44	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 4.69	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 5.12
(*) PI's	□	E <sub>D</sub> ( kJ/mol )					
BPDA-DDBT	490						
BPDA-TeMPD	490	40.7	41.55	44.55	56.5	63.2	75.3
6FDA-DDBT	490						
PMDA-ODA	420						
6FDA-TeMPD	420	45.2	46	49.3	62.7	70	83.3
PMDA-MDA	390	46.8	47.8	51	64.9	72.7	86.5
6FDA-TrMPD	377	47.5	48.6	51.9	66	73.7	87.8
6FDA-6FpDA	320	50.71	51.8	55.4	70.4	79	93.7
6FDA-IPDA	310	51.3	52.3	56.5	71.5	79.5	94.9
6FDA-mPD	305	51.85	53	57	72.3	80.7	96
6FDA-ODA	299	51.9	52.8	56.5	72	80.3	95.8
BPDA-ODA	270	53.2	54.5	58	74	82.5	98

(\*) Ver Tabla 1.11 con listado de acrónimos.

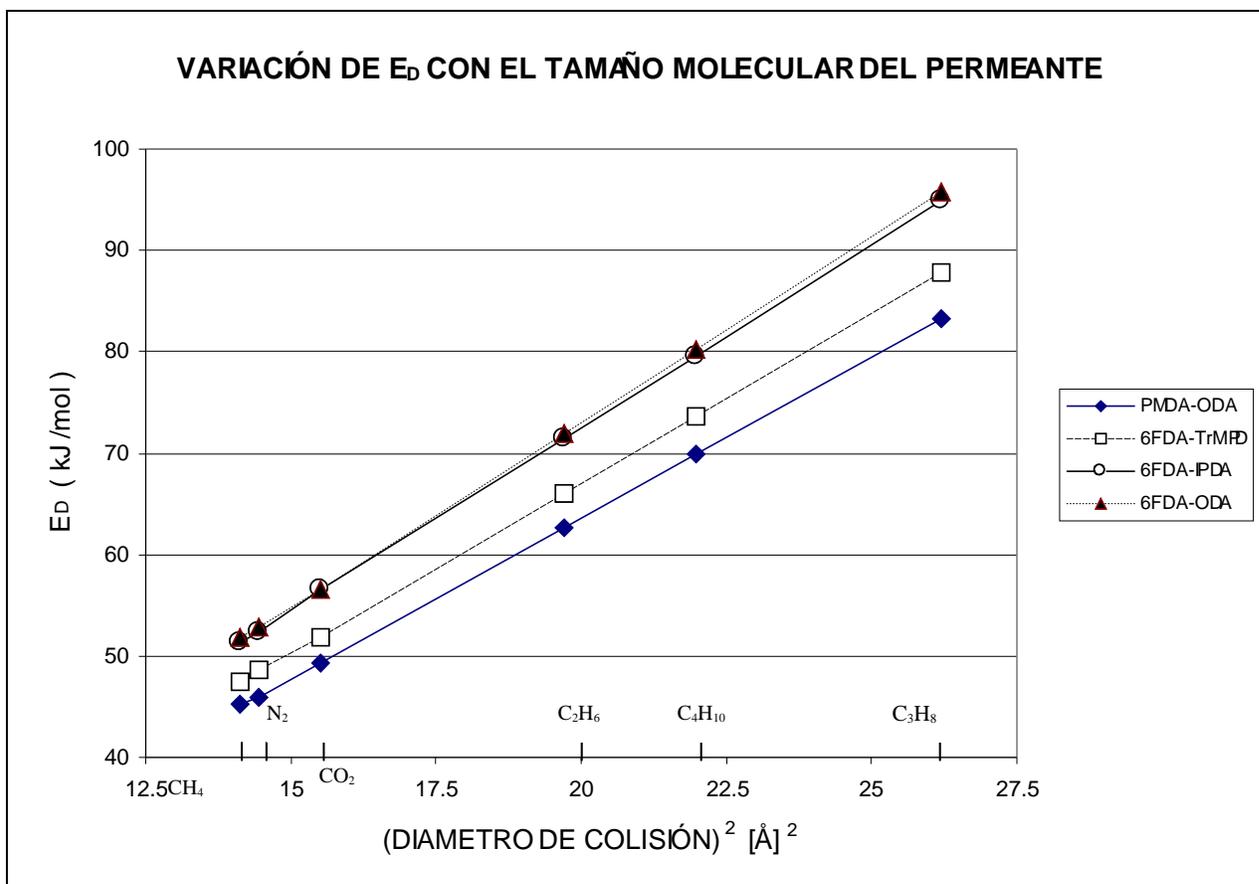
Como ya se mencionó, E<sub>D</sub>, depende del valor de T<sub>g</sub>, y en nuestro análisis, BPDA-DDBT, BPDA-TeMPD y 6FDA-DDBT <sup>(8)</sup>, se encuentran reportados con el mismo valor de T<sub>g</sub> (> 490 °C), lo mismo que PMDA-ODA <sup>(9)</sup> y 6FDA-TeMPD <sup>(8)</sup>,

( $T_g = 420^\circ\text{C}$ ), por lo que el valor estimado de  $E_D$  que se reporta, es el mismo en cada grupo y correspondería (al igual que en todos los casos considerados) a una primera aproximación, que en todo caso, tendría que comprobarse experimentalmente.

$E_D$  es el parámetro dominante en el proceso de difusión; representa la energía necesaria, para que la molécula disuelta salte a otro espacio disponible. Es claro que para que moléculas más grandes de gas se difundan, serán necesarios agujeros o espacios más grandes, por lo que la energía de activación será mayor, cuanto más grande sea el tamaño de la molécula a difundir; y su difusividad será menor, es decir, variará de manera inversa al tamaño molecular y a la energía de activación a la difusión,  $E_D$ . Lo anterior se cumple en todos los casos, según lo muestran las Figuras. 1.4 y 1.5, en la que se representa la variación de  $E_D$  para varios gases, contra el cuadrado de su diámetro de colisión.  $\phi_c^2$  [ $\text{\AA}$ ]<sup>2</sup>, para varias poli(imidas).



**Figura 1.4.-** Variación de la Energía de Activación para la Difusión de los gases permeantes a través de varias poli(imidas), ante su diámetro de colisión al cuadrado.



**Figura 1.5.-** Variación de la Energía de Activación para la Difusión de los gases permeantes a través de varias poliimidas, ante su diámetro de colisión al cuadrado.

La Tabla 1.6, muestra los valores calculados para  $D_0$ , Factor pre-exponencial de la Difusión, [  $\text{cm}^2/\text{seg}$  ], a partir de la ec. (1.7), en donde podemos observar que para todas las PI's consideradas,  $D_0$  aumenta, conforme se incrementa el tamaño molecular del permeante. Del mismo modo, para todos los gases analizados,  $D_0$  se incrementa, conforme disminuye la temperatura de transición vítrea,  $T_g$  de las poli(imidas) utilizadas como medio de permeación.

La Tabla 1.7, presenta los valores del coeficiente de difusión calculados a 25 °C para metano, nitrógeno, dióxido de carbono, etano, propano y butano, en diferentes poli(imidas) de acuerdo con la ecuación (1.8). Su representación gráfica para algunas de las PI's estudiadas, corresponde a la Figura 1.6.

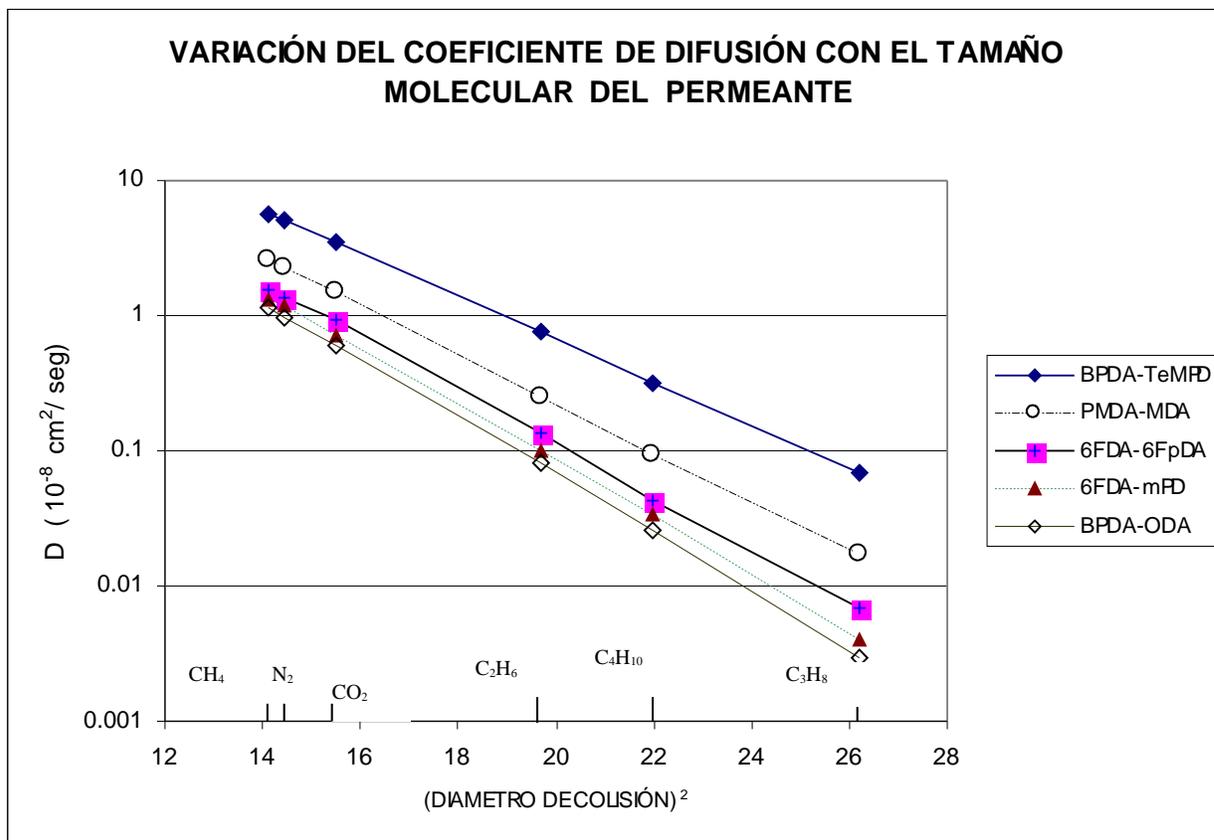
**TABLA 1.6.-** Factor pre-exponencial ( $D_0$ ) obtenido por el método de van-Krevelen, para varios gases en poliimidas. (ec. 1.7)

$\phi$ colisión [Å] <sup>(7)</sup> ⇒	Tg (°C)	G A S E S					
		CH <sub>4</sub> 3.76	N <sub>2</sub> 3.8	CO <sub>2</sub> 3.94	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 4.44	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 4.69	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 5.12
(*) PI's	□	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /seg)					
BPDA-DDBT	490						
BPDA-TeMPD	490	0.8	1	2.23	63	398	10,000
6FDA-DDBT	490						
PMDA-ODA	420						
6FDA-TeMPD	420	2.7	3.46	7.94	316	2,630	100,000
PMDA-MDA	390	4.26	5.62	1.15	660	5,500	251,200
6FDA-TrMPD	377	5.24	6.91	17.4	871	7,950	371,540
6FDA-6FpDA	320	12.6	17	40	2511	31,622	1585x10 <sup>3</sup>
6FDA-IPDA	310	14.8	19.5	63	3981	36,307	2570x10 <sup>3</sup>
6FDA-mPD	305	17.8	23.5	69.18	5011	50,120	3630x10 <sup>3</sup>
6FDA-ODA	299	17.4	23	63	4466	45,700	3389x10 <sup>3</sup>
BPDA-ODA	270	25	35	100	7760	89,125	6761x10 <sup>3</sup>

(\*) Ver Tabla 1.11 con listadode acrónimos.

**TABLA 1.7.-** Coeficiente de Difusión obtenido por el método de van-Krevelen, para varios gases en poliimidas. (ec. 1.8)

$\phi$ colisión [Å] <sup>(7)</sup> ⇒	Tg (°C)	GAS					
		CH <sub>4</sub> 3.76	N <sub>2</sub> 3.8	CO <sub>2</sub> 3.94	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 4.44	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 4.69	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 5.12
(*) PI's	□	D (10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /seg)					
BPDA-DDBT	490						
BPDA-TeMPD	490	5.6	5	3.5	0.75	0.319	0.069
6FDA-DDBT	490						
PMDA-ODA	420						
6FDA-TeMPD	420	3.17	2.82	1.93	0.35	0.134	0.025
PMDA-MDA	390	2.57	2.26	1.48	0.253	0.095	0.017
6FDA-TrMPD	377	2.33	2.05	1.34	0.23	0.080	0.014
6FDA-6FpDA	320	1.56	1.36	0.92	0.137	0.043	0.007
6FDA-IPDA	310	1.45	1.27	0.745	0.11	0.040	0.005
6FDA-Mpd	305	1.33	1.17	0.714	0.099	0.034	0.004
6FDA-ODA	299	1.35	1.19	0.75	0.108	0.036	0.005
BPDA-ODA	270	1.13	0.98	0.602	0.081	0.026	0.003

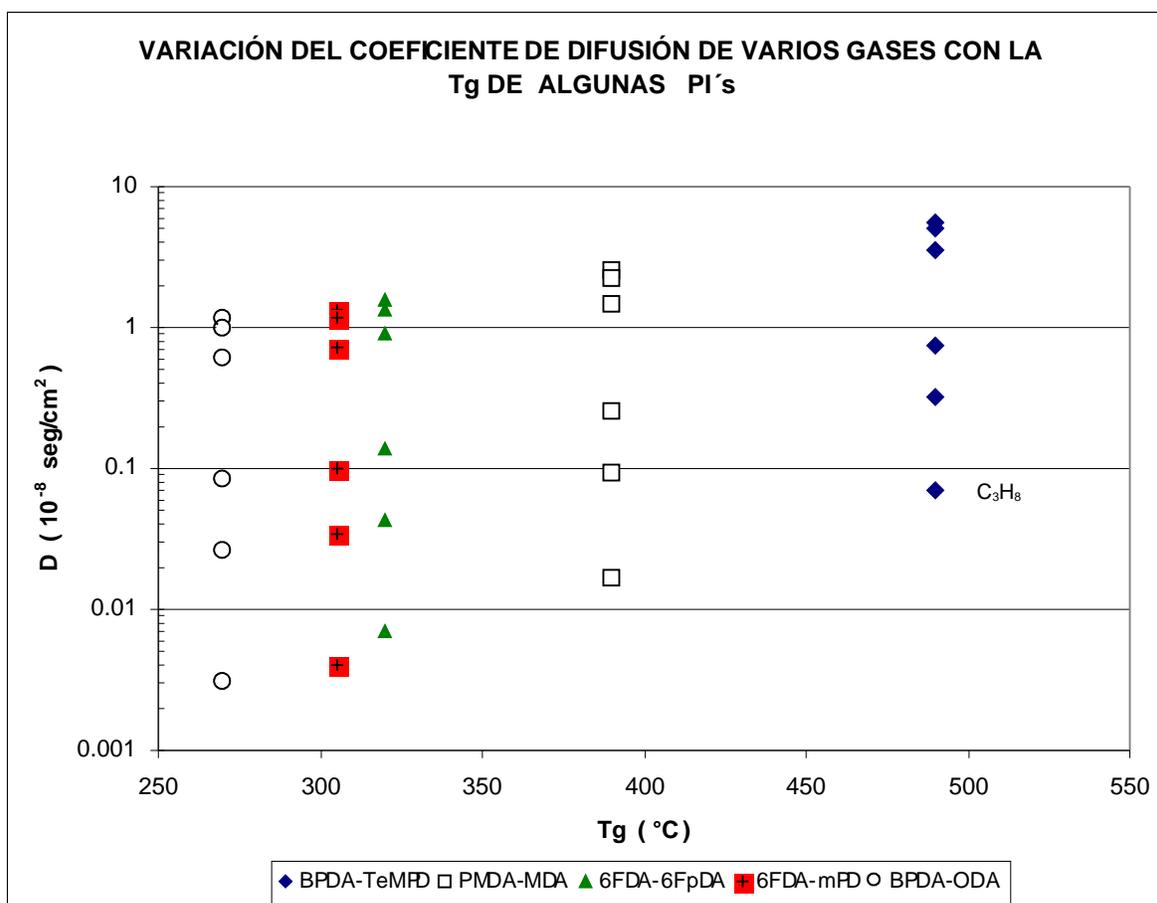


**Figura 1.6.-** Coeficientes de difusión (D) de los gases permeantes estimados a 25 °C, como una función del diámetro de colisión al cuadrado, en [Å]<sup>2</sup>.

Como ya se había anticipado, el coeficiente de difusión o difusividad de las moléculas de los gases considerados, disminuye conforme aumenta su diámetro de colisión (o tamaño). Por otro lado, es interesante notar que el valor del coeficiente de difusión D, respecto a T<sub>g</sub> de las PI's estudiadas, aumenta conforme el valor de T<sub>g</sub> del material.

Este comportamiento sugiere que a mayor temperatura de transición vítrea en los polímeros, mayor es la cantidad de micro espacios o fracción de volumen libre presente en el material, lo cual favorece la difusión y por lo tanto a la permeabilidad. Esto explica el creciente interés por el desarrollo de polímeros amorfos con temperaturas de transición vítrea elevadas, por ejemplo, las poliimidas,<sup>(8,10,11,12,13)</sup> policarbonatos, polisulfonas y poliamidaimidas,<sup>(14, 15)</sup> entre otros.

La Fig. 1.7 muestra la variación del coeficiente de difusión D, estimado a 25°C, para CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en PI's cuyas T<sub>g</sub>'s, se reportan en la Tablas 1.6 y 1.7. En el gráfico 1.7 es posible observar que D, aumenta, conforme aumenta la T<sub>g</sub> de las PI's y al mismo tiempo D disminuye, conforme se incrementa el tamaño molecular de los gases permeantes, considerando como medida del tamaño molecular, el diámetro de colisión de van Krevelen en [Å]<sup>2</sup> (Tabla 1.10).



**Figura 1.7.-** Variación del coeficiente de difusión (D) de varios gases, con la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del medio permeante (PI's).

### 1.2.3 Cálculo del Coeficiente de Permeabilidad, P.

La permeabilidad o coeficiente de permeación P, se define como la cantidad de sustancia que pasa a través de una película de polímero por una unidad de espesor, por unidad de área, por segundo y por unidad de presión. [ cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup> s Pa ]

La permeabilidad es la propiedad de transporte más importante. Los métodos para estimar la solubilidad y difusividad, permiten calcular la permeabilidad, mediante la ecuación (1.11).

$$P_{(T)} = P_0 \exp (- E_p/RT) \quad (1.11)$$

P<sub>0</sub> = Factor pre-exponencial de la Permeabilidad, [cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup> s Pa ]

P<sub>(298)</sub> = Coeficiente de Permeabilidad a 298 K, [cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup> s Pa ];

P<sub>(T)</sub> = Coeficiente de Permeabilidad a la temperatura de interés ( K), [cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup> s Pa ]

Los valores de  $P_{(298)}$ ,  $P_0$  y  $E_p/R$ , se pueden calcular tomando en cuenta las relaciones siguientes:

$$P = D S \quad (1.12)$$

$$P_0 = D_0 S_0 \quad (1.13)$$

$$E_p = \Delta H_s + E_D \quad (1.14)$$

Además, las siguientes correlaciones empíricas han sido obtenidas a partir de numerosos datos experimentales.<sup>6</sup>

$$\text{Log } P_0 = -1125 + 10^3(E_p/R) \pm 0.75 \quad (1.15)$$

$$\text{Log } P_{(298)} = -11.25 - 0.46 \times 10^3(E_p/R) \quad (1.16)$$

$$\text{Log } P_{(T)} = \text{Log } P_{(298)} - 0.435(E_p/R) (1/T - 1/298) \quad (1.17)$$

La Tabla 1.8, presenta los valores del coeficiente de permeabilidad obtenidos mediante la ec. (1.12), para cada uno de los gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) en las diferentes poli(imidas) como medio de permeación. En virtud de que la estimación del coeficiente de difusión ( $D$ ), depende de  $T_g$ , el valor calculado de  $P$  que se reporta para BPDA-DDBT, BPDA-TeMPD y 6FDA-DDBT es el mismo, ya que tienen la misma temperatura de transición vítrea ( $> 490^\circ\text{C}$ ) y para PMDA-ODA y 6FDA-TeMPD,<sup>(8)</sup> ( $T_g = 420^\circ\text{C}$ ), ocurre lo mismo.

**TABLA 1.8.-** Coeficiente de permeabilidad  $P$ , obtenido por el Método de van Krevelen, para diferentes gases a  $25^\circ\text{C}$ .

$\phi$ colisión [Å] <sup>(7)</sup> ⇒	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	G A S E S					
		$\text{CH}_4$ 3.76	$\text{N}_2$ 3.8	$\text{CO}_2$ 3.94	$\text{C}_2\text{H}_6$ 4.44	$\text{C}_4\text{H}_{10}$ 4.69	$\text{C}_3\text{H}_8$ 5.12
PI's	□	P ( $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm} / \text{ cm}^2 \text{ s cmHg}$ ) Barrers					
BPDA-DDBT	490						
BPDA-TeMPD	490	0.922	0.136	1.640	0.581	3.500	0.086
6FDA-DDBT	490						
PMDA-ODA	420						
6FDA-TeMPD	420	0.533	0.078	0.923	0.275	1.550	0.032
PMDA-MDA	390	0.431	0.062	0.715	0.192	1.030	0.021
6FDA-TrMPD	377	0.384	0.057	0.638	0.171	0.880	0.017
6FDA-6FpDA	320	0.260	0.040	0.432	0.110	0.465	0.009
6FDA-IPDA	310	6.130	0.880	9.000	2.160	11.100	0.180
6FDA-Mpd	305	0.222	0.032	0.343	0.077	0.380	0.006
6FDA-ODA	299	0.221	0.032	0.358	0.084	0.393	0.006
BPDA-ODA	270	0.188	0.027	0.285	0.062	0.291	0.004

La Tabla 1.9, presenta los valores de  $E_P$ , energía de activación para la permeación, mismos que fueron obtenidos a partir de la ecuación (1.14).

**TABLA 1.9.-** Energías de Activación para la Permeación obtenidas por el método de van-Krevelen, para varios gases en poliimidas.

$\phi$ colisión [Å] <sup>(7)</sup> ⇒ PI's	T <sub>g</sub> (°C) □	E <sub>P</sub> (kJ/mol) de los G A S E S					
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
		<b>3.76</b>	<b>3.8</b>	<b>3.94</b>	<b>4.44</b>	<b>4.69</b>	<b>5.12</b>
BPDA-DDBT	490						
BPDA-TeMPD	490	32.4	39.8	32.5	42.7	39.8	59.7
6FDA-DDBT	490						
PMDA-ODA	420						
6FDA-TeMPD	420	36.9	44.25	37.25	48.9	46.6	67.7
PMDA-MDA	390	38.5	46.05	38.95	51.1	49.3	70.9
6FDA-TrMPD	377	39.2	46.85	39.85	52.2	50.3	72.2
6FDA-6FpDA	320	42.41	50.05	43.35	56.6	55.6	78.1
6FDA-IPDA	310	43	50.55	44.45	57.7	56.1	79.3
6FDA-Mpd	305	43.55	51.25	44.95	58.5	57.3	80.4
6FDA-ODA	299	43.6	51.05	44.45	58.2	56.9	80.2
BPDA-ODA	270	44.9	52.75	45.95	60.2	59.1	82.4

La Tabla 1.10, resume los valores de los diámetros moleculares de algunos gases utilizados en el análisis. La Tabla 1.11 muestra las propiedades más relevantes de las PI's consideradas en el análisis, p. ej. estructura química, temperatura de transición vítrea, fracción de volumen libre, densidad y distancia intersegmental.

**TABLA 1.10.-** Diámetros Moleculares de algunos gases penetrantes

GAS	DIAMETRO DE COLISIÓN		D. CINÉTICO	TEMP. L-J
	Van Krevelen <sup>(7)</sup> Angstroms	Lennard-Jones <sup>(LJ)</sup> Angstroms <sup>b</sup>	D.W. Breck <sup>(kt)</sup> Angstroms <sup>(16, 17)</sup>	(ε/k) <sup>(7)</sup> °K
H <sub>2</sub>	2.83	2.96 <sup>c</sup>	2.89	33.3
CO <sub>2</sub>	<b>3.94</b>	<b>4</b>	<b>3.3</b>	<b>195</b>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-----	4.22 <sup>c</sup>	3.3	185
O <sub>2</sub>	3.47	3.43	3.46	113 <sup>b</sup>
N <sub>2</sub>	<b>3.8</b>	<b>3.68</b>	<b>3.64</b>	<b>71</b>
CO	3.69	3.59	3.76	110 <sup>b</sup>
CH <sub>4</sub>	<b>3.76</b>	<b>3.82</b>	<b>3.8</b>	<b>149</b>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.16	4.23	3.9	205 <sup>b</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.44	4.42	4.1 <sup>a</sup>	216
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.12	5.06	4.3	237
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.69	5.34	4.3 <sup>b</sup>	331
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-----	4.68	4.5	----

(a) C. Sautdt-Bickle, W. Koros, J. Of Membr. Sci. 170 (2000) 205-214

(b) K. Tanaka, et.al J. Of Membr. Sci. 121 (1996) 197-207

(c) Welty, Wicks, Wilson, Fundamentals. of Moment, Heat and Mass Transf., Wiley & sons. (1986) 764-5

Un análisis de las propiedades de transporte obtenidas a partir del método de van Krevelen <sup>(7)</sup> utilizado en este cálculo preliminar, nos permite observar la estimación del coeficiente de difusión ( $D$ ), en función de la energía de activación para la difusión ( $E_D$ ) y del tamaño del permeante. La variación de  $E_D$  con el diámetro de colisión ( $\phi_c$ ) es directa; así, entre mas grande es el tamaño molecular del permeante, mayor será la energía necesaria para su difusión. Por otro lado, comparando los valores obtenidos para el coeficiente de difusión  $D$ , en este cálculo, contra los valores experimentales reportados en la literatura, <sup>(18, 19, 20, 21, 22, 23)</sup> podemos observar que el coeficiente de difusión se comporta de manera inversa, es decir:  $D_{CH_4} > D_{N_2} > D_{CO_2}$  y el metano registra el valor del coeficiente de difusión mas grande, que es contrario a lo observado experimentalmente,  $D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$ . Esta aparente contradicción se explica, por el hecho de que van Krevelen utiliza en su aproximación al diámetro de colisión ( $\phi_c$ ), como medida del tamaño molecular de los gases permeantes. Es bien sabido <sup>(4, 18)</sup> que el diámetro cinético ( $\phi_{kt}$ ) describe mejor el comportamiento de las propiedades de transporte de los gases ligeros, por lo que este último parámetro será utilizado en los cálculos subsecuentes.

TABLA 1.11.-Estructura y Propiedades de las Poliimidas

CLAVE	DIANHIDRIDO	DIAMINA	Tg (°C)	FFV	DENS (g/cm <sup>3</sup> )	d spacing [Å]
BPDA- DDBT			490	0.125	1.37	_____
BPDA- TeMPD			490	0.136	1.24	_____
6FDA- DDBT <sup>(8)</sup>			490	0.169	1.42	_____
PMDA- ODA			<sup>(24)</sup> 400  <sup>(9)</sup> 420	_____	1.4 <sup>(24, 25)</sup>	_____  4.6 <sup>(25)</sup>
<sup>(8)</sup> 6FDA- TeMPD			420	0.182	1.33	_____
PMDA- MDA <sup>(6)</sup>			390	0.117	1.35 <sup>(25)</sup>	4.9 <sup>(25)</sup>

**BPDA**- 3,3'-4,4' Bifenil-tetracarboxilic-dianhídrido; **-ODA**; Oxi-dianilina; **-TeMPD**; 2,3,5,6 Tetrametil 1,4 fenilendiamina; **-DDBT**; Dimetil 3,7 diamino fenil tiofeno- 5,5' dióxido. **PMDA**- Anhídrido piroméltico; **-MDA** Metilendianilina; **-IPDA** Isopropiliden dianilina; **6FDA**- 4,4' Hexafluoro isopropiliden diftalico anhídrido; **-mPD** metafenil-diamina; **-TrMPD** 2,4,6 Trimetil-1,3 fenilendiamina; **-6FpDA** Hexafluoro-isopropiliden dianilina.

**TABLA 1.11.-Estructura y Propiedades de las Poliimidas**  
(Continúa .....)

CLAVE	DIANHIDRIDO	DIAMINA	Tg (°C)	FFV	DENS. (g/cm <sup>3</sup> )	d spacing [Å]
(8) <b>6FDA-TrMPD</b>			377	0.182	1.35	—
(11) <b>6FDA-6FpDA</b>			320	(12) 0.272	1.47	5.9 (12)
(11) <b>6FDA-IPDA</b>			310	0.168	1.35	(25) 5.7
<b>6FDA-mPD</b>			(26) 298	(11) 0.156	1.47	(24) 5.59
<b>6FDA-ODA</b> (9)			299	0.165	1.43	(18) 5.6
<b>BPDA-ODA</b> (8)			270	0.121	1.36	—

**BPDA-** 3,3'-4,4' Bifenil-tetracarboxilic-dianhídrido; **-ODA**; Oxi-dianilina; **-TeMPD**; 2,3,5,6 Tetrametil 1,4 fenilendiamina; **-DBBT**; Dimetil 3,7 diamino fenil tiofeno- 5,5'dióxido. **PMDA-** Anhídrido piroméltico; **-MDA** Metilendianilina; **-IPDA** Isopropiliden dianilina; **6FDA-** 4,4'Hexafluoro isopropiliden diftalico anhídrido; **-mPD** metafenil-diamina; **-TrMPD** 2,4,6 Trimetil-1,3 fenilendiamina; **-6FpDA** Hexafluoro-isopropiliden dianilina.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Palasthy G., Kristof P., Toth T., Alternatives on Gas Injection as an Enhanced Recovery Method in Advanced Gas Market Environment. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 13-17 April, Tulsa Oklahoma (2002), Paper No. 75203-MS, Society of Petroleum Engineers.
- <sup>2</sup> Kulkarni M. M., and Rao D. N., Characterization of Operative Mechanisms in Gravity Drainage Field Projects Through Dimensional Analysis. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 24-27 September, San Antonio, Texas USA. (2006). Paper No. 103230-MS., Society of Petroleum Engineers.
- <sup>3</sup> <http://www.monografias.com/trabajos35/petroleo/petroleo.shtml>  
<http://www.monografias.com/trabajos39/recuperacion-petroleo/recuperacion-petroleo.shtml>  
<http://www.monografias.com/trabajos17/electrosumergible/electrosumergible.shtml>
- <sup>4</sup> Cecopieri-Gómez, M. L., Palacios-Alquisira J., Elevación del poder calorífico del gas natural mediante membranas poliméricas selectivas. XVI Congreso Nacional de Termodinámica, Universidad de Colima 4-7 Septiembre (2001). Memorias del evento.
- <sup>5</sup> Baker R. W., & Wijmans J. G.; Membranes Separation Of Organic Vapors From Gas Streams, en D. R. Paul, Y. P. Yampol'skii, Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Inc. (1994), pp. 393-395.
- <sup>6</sup> Ohya H., Kudryavstev V.V., Semenova S.I.; Polyimide Membranes, Gordon and Breach, Publishers. (1996)
- <sup>7</sup> Van Krevelen D. W., Properties of Polymers, 3<sup>d</sup>. Ed. Elsevier, Amsterdam. Capítulo 18, pp 535-583 (1990)
- <sup>8</sup> Tanaka K., Taguchi A., Hao J., Kita H., Okamoto K., Journal of Membrane Sci. 121 (1996), 197-207.
- <sup>9</sup> Tanaka K., Kita H., Okano. Polymer 33, No. 3, 585, (1992)
- <sup>10</sup> Zhang J., Lu J., Liu W., Xue Q., Thin Solid Films, 340 (1999), 106-109.
- <sup>11</sup> Staudt-Bickel C., Koros W. J., Journal of Membrane Sci. 170, (2000), 205-214.
- <sup>12</sup> Costello L. M., Koros W. J., Journal of Polymer Sci., B, Polym. Phys. Vol. 33, 136-146, (1995).
- <sup>13</sup> Chun B., Ishisu Ch., Itatani H., Haraya K., Shindo Y., Journal of Polymer Sci., B, Polym. Phys. Vol. 32, 1009-1016, (1994).
- <sup>14</sup> Kresse I., Usenko A., Springer J., Provalko V., Journal of Polymer Sci., Part B. Vol.37, 2183-2193, (1999)
- <sup>15</sup> Xu K., Böhning M., Springer J., Steinhauser S., Mülhaupt R. Polymer, Vol. 38, Num. 3, 581-588, (1997).
- <sup>16</sup> Koros W. J., Hellums M. W. Gas Separation Membrane Material selection criteria: Differences for Weakly and Strongly Interacting Feed Components. Fluid Phase Equilibria, 53 (1989), pp. 339-354.
- <sup>17</sup> Breck D. W. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, NY., (1974) Chap 8, p 636.
- <sup>18</sup> Cecopieri-Gómez, M. L., Palacios-Alquisira J., Domínguez J. M., Journal of Membrane Science, Vol. 293, Num. 1-2, April (2007), pp. 53-65. Available on line 3 February, (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.034>.
- <sup>19</sup> Ayala D., Lozano A. E., de Abajo J., García-Pérez C., de la Campa J. G., Peinemann K. V., Freeman B. D., Prabhakar R. Gas Separation Properties of Aromatic Polyimides, J. Membrane Sci., 215 (2003) 61.

- <sup>20</sup> Budd P. M., Msayib K. J., Tattershall C. E., Ghanem B. S., Reynolds K. J., McKeown N. B., Fritsch D. Gas Separation Membranes From Polymers Of Intrinsic Microporosity, *J. Membrane Sci.*, 251 (2005) 263.
- <sup>21</sup> Prabhakar R. S., Freeman B. D., Roman I. Gas and Vapor Sorption and Permeation in Poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene), *Macromolecules*, 37 (2004) 7688.
- <sup>22</sup> Zhang J., Lu J., Liu W., Xue Q. Separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Through Two Types of Polyimides Membrane. *Thin Solid Films* 340, (1999), 106.
- <sup>23</sup> Wang R., Chan S. S., Liu Y., Chung T. S., Gas Transport Properties Of Poly(1,5-Naphtalene-2,2'Bis(3,4-Phtalic) Hexafluoropropane) Diimide) 6FDA-1,5-NDA) Dense Membranes. *J. Membrane Sci.*, 199 (2002) 191.
- <sup>24</sup> Stern, Mi, Yamamoto. *Journal of Polymer Sci. B, Polym. Phys.* 27, (1987), 1887.
- <sup>25</sup> Koros, Flemming, Jordan, Kim, Hoehn, *Progress in Polymer Science*, 13, (1988), 339.
- <sup>26</sup> Tanaka K., Osada Y., Kita H., Okamoto K. *Journal of Polymer Sci., Part. B*, vol. 33, 1907, 1915 (1995).

# 2

---

## ASPECTOS TEÓRICOS

---

### 2.1 MEMBRANAS DE POLÍMERO PARA LA SEPARACIÓN DE GASES

#### Definición .-

"Una membrana es una barrera material a través de la cual un componente de la mezcla de alimentación permea mas fácilmente que los demás, favoreciendo la separación de componentes"<sup>(1)</sup>.

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo con su morfología o el proceso de separación en que intervienen <sup>(2)</sup>. Las membranas para separación de gases generalmente son películas densas y delgadas que integran membranas asimétricas (sin defecto) y compositos.

Las **membranas asimétricas** consisten de dos capas morfológicamente diferentes, formadas con un mismo material <sup>(3, 4)</sup>. Una capa densa extremadamente delgada (0.1- 3  $\mu\text{m}$ ) constituye la porción selectiva de la membrana, soportada por una subestructura microporosa que proporciona resistencia mecánica a todo el conjunto. Las membranas asimétricas se obtienen mediante el depósito de una solución de polímero, disolventes y aditivos, en un soporte adecuado. La estructura de la membrana se forma mediante un proceso de separación de microfases en el que, en la región superficial de la membrana ocurre una separación de fases inducida por la evaporación del disolvente <sup>(5)</sup>, mientras que el resto de la estructura se forma, mediante el intercambio de disolvente/no-disolvente durante el proceso de inversión de fases <sup>(6)</sup>. La composición de la solución polimérica inicial, la selección del disolvente, no-disolvente y aditivos, juegan un papel importantísimo en las características morfológicas de la estructura final de la membrana <sup>(7)</sup>.

Los materiales compositos consisten de dos capas: una delgada y densa capa de polímero, que proporciona las características deseadas de separación, depositada sobre una segunda capa de material microporoso que sirve de soporte. Ambas capas de materiales son distintas, pero se unen para formar la membrana.

---

La construcción de las capas permite la combinación de materiales que en conjunto optimizan el funcionamiento y durabilidad de la membrana.

### 2.1.1 FORMACIÓN DE MEMBRANAS POR INVERSIÓN DE FASES <sup>(6, 8)</sup>

La inducción a la separación de fases en una solución polimérica involucra el cambio de un estado termodinámicamente estable de un sistema, a otro de inestabilidad determinado por el cambio en la energía libre de mezclado de Gibbs <sup>(9)</sup>. También un cambio en la temperatura, presión o composición, da lugar a una disminución de la energía libre de mezclado de la solución y este fenómeno tiene el potencial suficiente para iniciar un proceso de separación de fases.

En el campo de la preparación de membranas el término "inversión de fases" es comúnmente utilizado para describir al proceso de *separación de fases*. La solución del polímero, inicialmente homogénea, se separa en dos fases mediante la precipitación.

#### Tipos de Procesos en Inversión de Fases

Las propiedades de permeación a los gases de las membranas asimétricas son predominantemente determinadas por el espesor y la estructura microscópica de la "capa-piel". Si la capa-piel esta libre de defectos y su espesor se ha reducido al mínimo se obtienen las propiedades óptimas de la membrana. Una capa-piel libre de defectos garantiza que el transporte de gases ocurre mediante el mecanismo de solución/difusión que se discutirá mas adelante <sup>(10)</sup>.

La formación de membranas asimétricas es el resultado del fenómeno de separación de microfases que ocurre durante el proceso de evaporación y/o inmersión de una solución del polímero termodinámicamente estable, en un "mal disolvente" para el polímero.

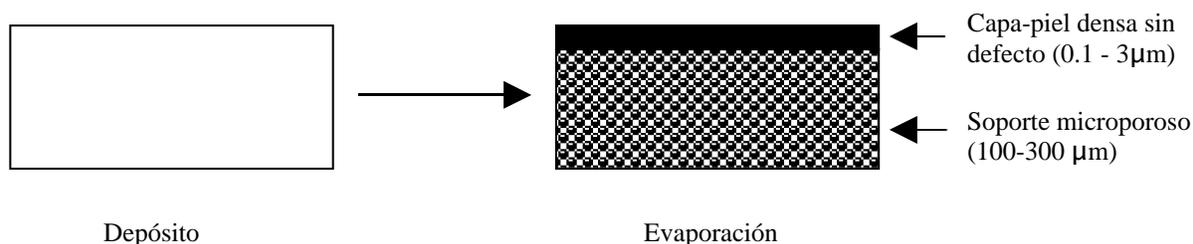
El término inversión de fases se utiliza comúnmente para representar el proceso de separación de fases promovido mediante cambios de la composición. Por conveniencia se ha encontrado útil clasificar este proceso en cuatro categorías:

- 1) Depósito húmedo / Inversión de fases húmeda.
- 2) Depósito seco / Inversión de fases húmeda.
- 3) Depósito seco / Inversión de fases seca.
- 4) Depósito seco /Inversión de fases seca-húmeda.

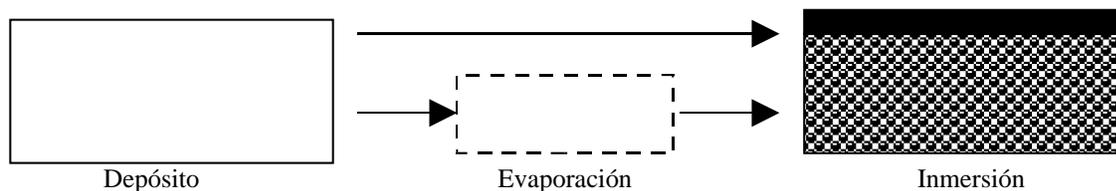
Otra clasificación refiere al proceso; como húmedo (categoría 1), o seco (categorías 2, 3 y 4), de acuerdo con el tipo de depósito utilizado. (el depósito refiere la operación que consiste en extender la solución polimérica sobre un soporte adecuado).

Tomando en cuenta las condiciones en que ocurre el proceso de separación de micro-fases, el cual genera la morfología final de la membrana, pueden hacerse algunas distinciones (Figura 2.1).

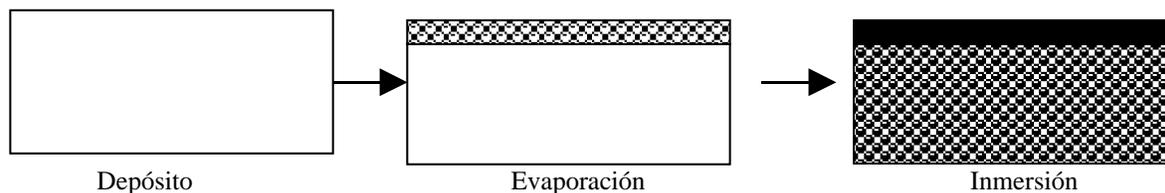
### A.- Inversión de Fases Seca



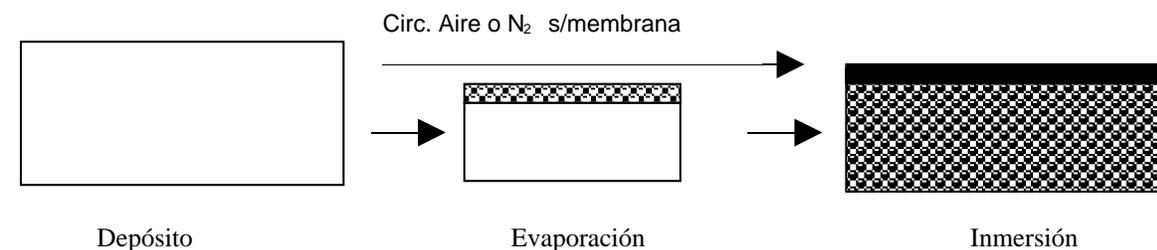
### B.- Inversión de Fases Húmeda



### C.- Inversión de Fases Seco/Húmedo



### D.- Inversión de Fases Seco/Húmedo con Evaporación Convectiva o Forzada



**Figura 2.1.-** Representación esquemática del proceso de inversión de fases: (A) Inversión de fases seca; (B) Inversión de fases húmeda; (C) Inversión de fases seca/húmeda; (D) Inversión de fases seca/húmeda con evaporación convectiva o forzada. <sup>(1)</sup>

Mediante el proceso de inversión de fases seco se obtienen membranas asimétricas planas (íntegramente recubiertas) sin defecto.- Estas membranas generalmente se obtienen por depósito de una solución polimérica, disolventes, malos disolventes y aditivos, sobre un sustrato adecuado (placa plana). Si el mal disolvente es menos volátil que el disolvente, la evaporación generará una concentración crítica del mal disolvente que provoca que la membrana pase de una fase única, a una estructura de dos fases. Si el disolvente y el mal disolvente se eliminan únicamente por evaporación, el proceso de formación de la membrana se denomina: **proceso de inversión de fases seco**.

Alternativamente, las membranas asimétricas se pueden obtener mediante el **proceso húmedo de inversión de fases** <sup>(12)</sup> en el que una solución homogénea de polímero se deposita (extiende) sobre una placa plana, se expone al aire por un determinado tiempo y posteriormente se sumerge en un medio de insolubilidad para el polímero. La inversión de fases ocurre como resultado del intercambio disolvente/mal disolvente, durante la etapa de inmersión, donde sucede la inestabilidad de fases y la formación de la estructura.

La formación de membranas asimétricas mediante el proceso húmedo de inversión de fases, se ha relacionado con una distribución asimétrica de polímero en el inicio de la separación de fases líquido-líquido (L-L) durante la etapa de inmersión. El factor determinante para la formación de la "capa piel", es una concentración local de polímero más elevada, en la región superficial de la membrana, respecto a las capas internas de la misma <sup>(8)</sup>.

Se han propuesto dos conceptos diferentes como la causa de esta distribución asimétrica de polímero, en el inicio de la separación de fases L-L:

Una elevada concentración local de polímero es el resultado de la remoción del disolvente de la región superficial durante la etapa de evaporación, previa a la etapa de inmersión.

Una elevada concentración local de polímero en la región superficial de la membrana, es el resultado del flujo extremadamente rápido del disolvente respecto al mal disolvente, durante las etapas iniciales de intercambio en el baño de inmersión.

La combinación "capa piel" ultradelgada y libre de defectos en una membrana asimétrica, es generalmente difícil de alcanzar mediante el proceso húmedo de inversión de fases <sup>(12)</sup>. Mas aún, se supone que membranas obtenidas mediante los procesos convencionales de inversión de fases, siempre contienen defectos debido a la coalescencia incompleta de la "capa piel".

La estructura de la membrana también puede formarse mediante un proceso de separación de micro fases que ocurre en la región superficial de la membrana, la separación de fases inducida por la evaporación del disolvente, mientras se forma el resto de la estructura por el intercambio disolvente/mal disolvente durante la etapa de inmersión. Este tipo de formación de estructura se define como: **proceso**

**seco/húmedo de inversión de fases** <sup>(6)</sup>. Se ha demostrado que membranas esencialmente libres de defectos, con una capa piel de 200 Å se han podido obtener con una gran variedad de polímeros mediante la inclusión de una etapa de evaporación forzada, dando lugar a una cuarta variante del proceso de inversión de fases, conocido como: **proceso seco/húmedo de inversión de fases, con evaporación convectiva o forzada**.

Con el propósito de facilitar la obtención de membranas asimétricas mediante el proceso seco/húmedo de inversión de fases, se han desarrollado ciertas reglas empíricas para optimizar el proceso de preparación de membranas, como son las siguientes <sup>(8)</sup>:

- 1.- La solución polimérica debe consistir al menos de tres componentes: el polímero, un disolvente y un mal disolvente. El disolvente debe tener una presión de vapor más alta que el mal disolvente, para que la separación de fases pueda inducirse durante la etapa de evaporación.  $(P_{vap})_s > (P_{vap})_{ns}$
- 2.- La composición de la solución polimérica debe ser lo más cercana posible al límite de inestabilidad termodinámica: composición binodal.
- 3.- La evaporación se realiza mediante la circulación de una corriente longitudinal de gas ( $N_2$  o aire) filtrado, sobre la cara superficial de la membrana, para inducir la separación de fases en la región externa de la película plana, (inversión seca de fases).
- 4.- La inmersión (inversión húmeda de fases) debe llevarse a cabo en un mal disolvente, termodinámicamente "fuerte" para el polímero que formará la membrana. El medio de inmersión debe ser miscible con los disolventes y malos disolventes utilizados en la preparación de la solución polimérica de inicio.

## 2.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

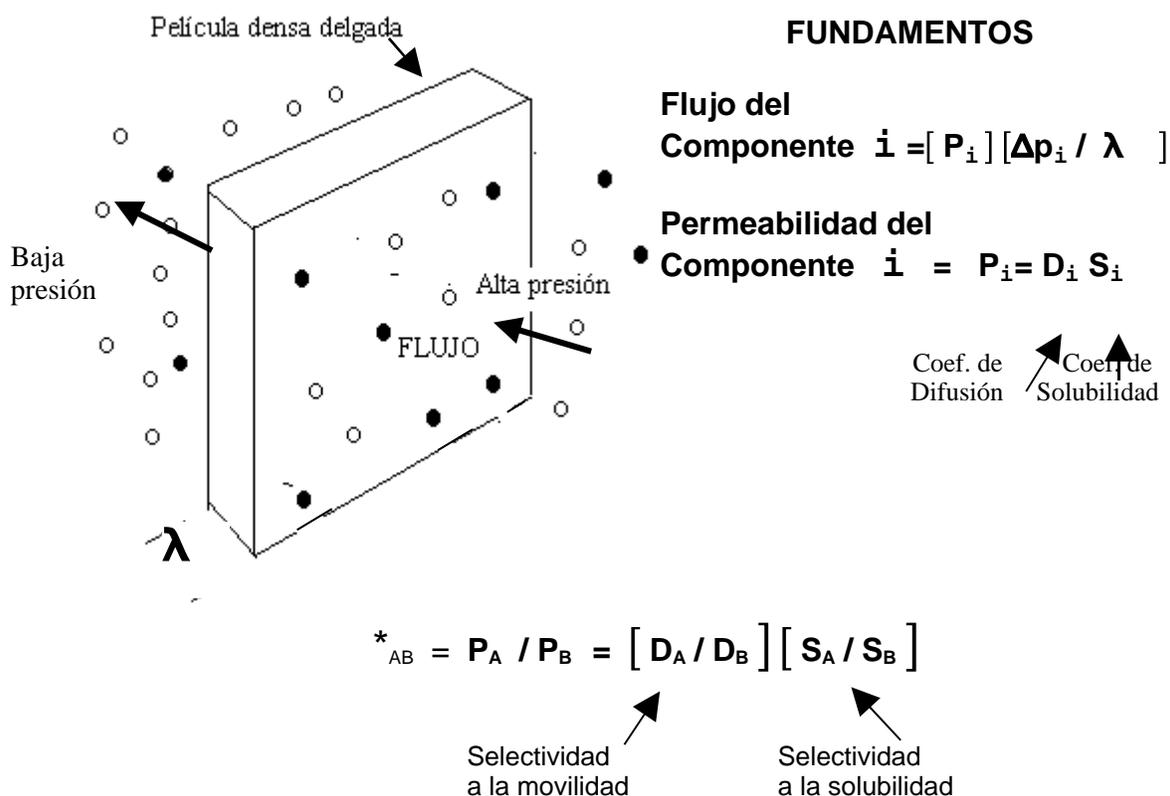
### 2.2.1 Modelos Macroscópicos

Una revisión de los principios básicos que describen al transporte molecular en los polímeros vítreos ha permitido recientemente, grandes avances en el diseño de nuevos materiales utilizados en la preparación de membranas para procesos de separación de gases.

La permeabilidad de una membrana a un penetrante esta definida por la ec. (2.1):

$$P = (\text{Flujo en estado estable}) / [\Delta p / \lambda] \quad (2.1)$$

Donde:  $\Delta p = p_2 - p_1$ , es la diferencia de presiones entre la corriente del penetrante que sale y el que entra, a una membrana con espesor efectivo  $\ell$  (Figura 2.2).



**Figura 2.2.-** Representación esquemática del proceso de permeación.

El proceso de permeación posee ambos aspectos: termodinámico (solución) y cinético (difusión). La movilidad restringida de los segmentos de la cadena polimérica en el estado vítreo, proporciona mayor habilidad para regular las velocidades de difusión relativa, comparado con el estado visco-elástico. Así, en el caso de los polímeros vítreos es posible modificar las velocidades de difusión mediante la variación apenas sensible, de los tamaños moleculares o las formas. (Ver la Tabla 2.1).

**TABLA 2.1.-** Diámetros cinéticos mínimos (malla) de varios penetrantes. <sup>(13)</sup>

Penetrante	He	H <sub>2</sub>	NO	CO <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Diámetro	2.69	2.89	3.17	3.3	3.4	3.46	3.64	3.76	3.87	3.9
Cinético ( $\phi_{kt}$ )	Xe	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CF <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>			
[ Å ]	3.96	4.3	4.3	4.4	4.5	4.7	5.0			

La permeación es un proceso de solución-difusión, por lo que debemos considerar no solamente el aspecto cinético de regulación difusional del polímero, sino también las interacciones termodinámicas con el penetrante, el factor más importante en la determinación del coeficiente de solubilidad,  $S_A$ , del penetrante en el polímero, de acuerdo con la ec. 2.2:

$$C_A = p_A S_A \quad (2.2)$$

Donde  $C_A$  es la *concentración del penetrante A* en equilibrio con  $p_A$ , la *presión parcial del componente A*. Fijando las presiones parciales en contacto con las superficies de la membrana, puede establecerse un diferencial de concentración el cual origina la difusión en la dirección  $z$  ( a través de la membrana ) de acuerdo con la 2ª. Ley de Fick:

$$\text{Flujo} = J_A = - D_A (C_A) \partial C_A / \partial z \quad (2.3)$$

Como se indica en esta ecuación (2.3) el *coeficiente local de difusión*  $D_A(C_A)$ , en general, puede ser una función de la concentración, debido a una variedad de efectos, incluyendo la adsorción compleja y/o el fenómeno de la plastificación que ocurre en el seno de la membrana. Se asume que los procesos interfaciales de adsorción son rápidos comparados con la velocidad de difusión a través de la membrana, de manera que el proceso limitante es la difusión y la energía involucrada en el proceso de adsorción es pequeña.

Típicamente, materiales vítreos y viscoelásticos con naturaleza química semejante (esto es, porcentajes similares de entidades polares y no polares) tienen propiedades semejantes para la adsorción de gases: En efecto, los materiales vítreos a menudo tienen mejores capacidades de adsorción que sus análogos flexibles, debido a la presencia de defectos de empacamiento (no relajado) presentes en los materiales amorfos, los que no están presentes en el estado viscoelástico. Como se ha dicho anteriormente, estos efectos pueden complicar el fenómeno de la adsorción y originar coeficientes de difusión efectivamente dependientes de la concentración, aún en ausencia de plastificación fuerte (reblandecimiento inducido por el penetrante) en la matriz vítrea de la membrana.

Las contribuciones individuales a la permeabilidad por factores de solubilidad y difusividad para el componente "A" pueden ser claramente visualizadas en términos de la ecuación (2.4 a):

$$P_A = D_A S_A \quad (2.4 a)$$

Donde  $D_A$ , el *coeficiente de difusión promedio*, esta determinado por la dinámica polímero-penetrante, y refleja la movilidad promedio del mismo conforme este transita desde la cara de entrada a la cara de salida de la membrana, de acuerdo con lo siguiente <sup>(14)</sup>:

$$D_A = \left\{ \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} D_A (C_A) dC_A \right\} / \left\{ C_{A2} - C_{A1} \right\} \quad (2.4 b)$$

Usando la *permeabilidad en el estado estable*  $P_A$ , y el *coeficiente de difusión promedio*  $D_A$ , definido en la ecuación (2.4 b); mediante un re-arreglo de las ecuaciones (2.4 a) y (2.4 b) podemos obtener una expresión para  $S_A$ , el *Coficiente de Solubilidad Efectivo para el componente A*, el cual puede determinarse mediante:

$$S_A = (C_{A2} - C_{A1}) / (p_{A2} - p_{A1}) \quad (2.4 c)$$

El coeficiente de solubilidad es termodinámico por naturaleza y está afectado por la condensabilidad (la temperatura crítica) del penetrante así como por las interacciones entre polímero y penetrante y la cantidad de huecos en exceso, existentes entre las cadenas del polímero vítreo. En la práctica, en lugar de efectuar la integración (ecuación 2.4 b), se miden directamente los coeficientes de permeabilidad y solubilidad definidos mediante las ecuaciones (2.1) y (2.4 c) y se calcula el coeficiente de difusión, como la relación de los coeficientes  $P_A$  y  $S_A$ , de acuerdo con la ec. (2.4 a).

El factor de separación entre un componente A respecto a un componente B esta definido mediante la ecuación (2.5 a), en términos de las fracciones molares de los dos componentes, en las corrientes que entran y salen de la membrana:

$$\alpha_{AB} = [x_{A1} / x_{B1}] / [x_{A2} / x_{B2}] \quad (2.5 a)$$

donde:  $x_{i1}$ 's y  $x_{i2}$ 's son las fracciones mol del componente i en las caras de entrada y de salida de la membrana, respectivamente.

Es posible manejar la ecuación (2.5 a) en términos de relaciones entre los coeficientes de difusión efectiva ( $D_A / D_B$ ) y coeficientes de solubilidad ( $S_A / S_B$ ), así como de las diferencias entre las presiones parciales de los dos componentes (fuerzas que inducen el movimiento a través de la membrana):

$$\alpha_{AB} = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \left\{ \left[ \frac{\Delta p_A / x_{A2}}{\Delta p_B / x_{B2}} \right] \right\} \quad (2.5 b)$$

Factor que controla la movilidad
Factor que controla la solubilidad
Factor que controla la fuerza de permeación

donde:  $x_{A2}$  y  $x_{B2}$ , corresponden a las fracciones molares de los componentes A y B en la corriente de salida de la membrana, respectivamente.

El término denominado “*factor que controla la fuerza de permeación*” en la ecuación (2.5 b) es equivalente a la unidad, para el caso en el que la presión a la salida de la membrana sea despreciable, en comparación con la presión a la entrada. Por lo tanto, en este caso, el factor de separación puede ser relacionado simplemente a las permeabilidades de los componentes A y B en términos de la selectividad a la movilidad y selectividad a la solubilidad, esto es: Sí  $p_2 \ll p_1$ ,

$$\alpha_{AB}^* = \left[ \frac{P_A}{P_B} \right] = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \quad (2.5 c)$$

El *factor de separación “ideal”* en la ecuación (2.5 c), que aplica bajo la condición de presión nula a la salida de la membrana, es comúnmente denotado por el superíndice \*, para distinguirlo de la expresión general en la ec. (2.5 b). La relación de las permeabilidades de los componentes en tal caso, proporciona una medida útil de la selectividad intrínseca de una membrana para mezclas de A y B, la cual se utilizará en la discusión siguiente. Sin embargo, bajo condiciones de operación reales, la expresión válida más general es la ecuación (2.5 b).

Para gases más condensables  $\alpha_{AB}$  puede variar significativamente, conforme varia la composición de la mezcla gaseosa en la alimentación y como consecuencia, los valores de permeabilidad de los componentes puros ya no pueden utilizarse para predecir  $\alpha_{AB}$ . Considerando a los polímeros vítreos y gases más condensables, la constante de solubilidad ya no es una función lineal de la presión parcial, de manera que se aplica el *modelo dual de adsorción* <sup>(24, 25, 26)</sup>, el cual describe una porción de la constante de solubilidad que responde a la ley de Henry, para las moléculas del penetrante repartidas en la estructura densa del polímero en equilibrio (modo disuelto) y otra porción de la constante, que corresponde a las moléculas que ocupan el volumen en exceso del polímero vítreo fuera del equilibrio (modo de Langmuir). El modelo dual está expresado analíticamente como:

$$C = C_D + C_H \quad (2.6)$$

donde C es la concentración total del penetrante en el polímero,  $C_D$ , la conc. del penetrante disuelto en la región densa de la matriz polimérica y  $C_H$ , la concentración del penetrante adsorbido en los defectos de empacamiento (microcavidades) presentes en el polímero cuando  $T < T_g$ .  $C_D$  se describe como

una función lineal de presión y  $C_H$  se expresa como una isoterma de Langmuir para obtener:

$$C = k_D p + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (2.7)$$

donde  $k_D$  es la constante de la Ley de Henry y  $p$ , la presión;  $C'_H$ , la capacidad de adsorción de Langmuir y  $b$ , el parámetro de afinidad de Langmuir. Se ha determinado que el valor de  $C'_H$  varía linealmente con la temperatura de transición vítrea. Cuando un polímero vítreo se calienta hasta una temperatura cercana a su  $T_g$ , la capacidad de Langmuir disminuye, y por encima de  $T_g$ , generalmente  $C'_H$  tiene un valor de cero <sup>15</sup>.

La selectividad de una mezcla ideal, puede calcularse mediante la ec. (2.5 c) con una aproximación  $\pm 10$  a  $15$  %, utilizando las permeabilidades de los componentes puros respectivos, hasta el punto de “*plastificación por transporte*”. Físicamente, la plastificación por transporte se refiere a la situación donde la presencia de un penetrante en un polímero afecta la velocidad local de difusión de otro penetrante adjunto, mediante la alteración de los movimientos segmentales del polímero. Cuando la plastificación ocurre por una gran actividad del penetrante la selectividad y movilidad reales empiezan a disminuir significativamente, hasta valores por debajo de la selectividad ideal y el material anteriormente amorfo empieza a comportarse como un material viscoelástico. Tales desviaciones producto de la plastificación propician las condiciones en las que se pueden tener problemas con un material, utilizado en la preparación de membranas.

### 2.2.2 Modelos Microscópicos

Existen modelos teóricos que describen a nivel “microscópico” los mecanismos del transporte de gases en los polímeros (difusión) y a través de las membranas de polímero (permeación). Estos modelos proporcionan expresiones para estimar los coeficientes de difusión y de permeabilidad de los gases basándose en conceptos como el volumen libre, o en cantidades derivadas de la mecánica estadística, de la energía estructural u otras consideraciones <sup>(10, 16)</sup>. La estimación de estos coeficientes resulta complicada por el hecho de que el mecanismo de transporte es notablemente diferente, cuando el proceso se lleva a cabo por encima o por debajo de la temperatura de transición vítrea del material, esto es, si se trata de polímeros viscoelásticos o polímeros vítreos, respectivamente. Otros factores que también tienen influencia sobre los coeficientes de difusión y de permeabilidad son: el efecto de plastificación, los pre-tratamientos (particularmente en el caso de los polímeros vítreos) y la presencia de zonas cristalinas en el polímero <sup>(17)</sup>.

El proceso de transporte de gases en los polímeros, considerando un nivel microscópico, no está entendido totalmente particularmente por debajo de  $T_g$ . Por ello, casi todos los modelos de transporte son fenomenológicos y contienen uno o más parámetros ajustables, los que deben determinarse experimentalmente. Estos modelos han encontrado una aplicación limitada solamente para determinados pares gas/ polímero.

También se han propuesto algunas correlaciones empíricas entre la permeabilidad de un gas o su coeficiente de difusión y el volumen libre de los polímeros o de los sistemas polímero/penetrante. ( Park and Paul <sup>(18)</sup>, Salame <sup>(19)</sup>, Jia and Xu <sup>(20)</sup>, Van Krevelen <sup>(21)</sup> y Lee <sup>(22)</sup>) mismas a las que se hará referencia y análisis posteriormente.

El volumen libre o la fracción de volumen libre ha sido definida de muchas maneras,<sup>(18, 20, 21, 22)</sup> en algunos casos, estas cantidades se estiman mediante métodos de contribuciones de grupo <sup>(18, 21)</sup> o indirectamente, mediante la determinación de la distancia intersegmental media, “d spacing”, obtenida a partir del espectro de difracción de Rayos X de ángulo amplio (WAXD), o a partir de la densidad de empacamiento de las cadenas, una medida indirecta del volumen libre promedio del polímero. El volumen libre puede medirse directamente utilizando la técnica de espectroscopía de aniquilación de positrones [positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS ] <sup>(23)</sup> que permite la detección a escala atómica de los “huecos”, volumen “vacío”, o volumen libre en los polímeros.

La descripción fenomenológica del transporte de gases en los polímeros vítreos, esta representada por el “modelo dual de adsorción” particularmente por la versión desarrollada por Petropoulos <sup>(24)</sup> y por Paul y Koros <sup>(25)</sup> , quienes consideran la “inmovilización parcial”. Este modelo representa satisfactoriamente la influencia que tiene la presión del gas penetrante y su concentración en el polímero sobre los coeficientes de solubilidad, difusividad y permeabilidad, en un intervalo amplio de valores para ambas variables (presión y concentración).

El modelo dual de adsorción <sup>(26)</sup> es también útil en la descripción de la permeación de mezclas de gases y estrictamente aplicable en aquellos casos donde el efecto de plastificación (hinchamiento) no existe, o es poco significativo. El modelo puede extenderse al transporte de penetrantes que inducen la plastificación, tomando en consideración la dependencia entre la concentración y los coeficientes de difusión mutua que caracterizan los dos modos de transporte que postula el modelo. Estas modificaciones requieren del uso de parámetros adicionales que son necesarios debido a la complejidad de los mecanismos de transporte.

Algunos modelos fenomenológicos de transporte de gases en polímeros (por el mecanismo de solución-difusión) y a través de membranas de polímero (por permeación) han demostrado su utilidad para establecer correlaciones y comparar con datos experimentales. A este respecto, el modelo dual de adsorción ha sido particularmente exitoso y por ende, ha sido aplicado ampliamente al estudio de las relaciones estructura/permeabilidad de los polímeros. La limitante principal de los modelos fenomenológicos y por lo tanto de este último modelo, es que no son predictivos, ya que los parámetros utilizados no están directamente relacionados con la estructura química de los polímeros.

### 2.2.3 Modelos Moleculares

Como un esfuerzo por formular descripciones mas detalladas de los mecanismos de transporte de gases en los polímeros, se han desarrollado modelos “moleculares” que pretenden analizar los movimientos específicos de las moléculas del penetrante respecto de los movimientos de las cadenas del polímero circundante, tomando en consideración las fuerzas intermoleculares pertinentes <sup>(16, 17)</sup>.

Uno de los primeros modelos moleculares es el de Pace & Datyner <sup>(27, 28)</sup> (P & D), que incorpora algunas de las novedades de los modelos previos y permite la estimación de las energías de activación para la difusión, sin la intervención de ningún parámetro ajustable, sin embargo, P & D apoyan la teoría del proceso estocástico <sup>®</sup> en la formulación de una expresión para los coeficientes de difusión; Esta expresión contiene un parámetro ajustable (“promedio cuadrático de la distancia de salto”,  $\overline{L^2}$ ), de la molécula del penetrante que se difunde. (Ver Cuadro 2.1).

#### ENERGIA DE ACTIVACIÓN PARA LA DIFUSIÓN

$$\Delta E = f(\beta, \rho, \lambda, d, \epsilon^*, \rho^*)$$

- $\beta$  = Modulo de flexibilidad promedio de la cadena simple
- $\rho$  = Separación de equilibrio entre las cadenas
- $\lambda$  = Separación promedio entre los elementos de la cadena principal
- $d$  = Diámetro de la molécula del penetrante
- $\epsilon^*$  = Parámetro promedio de energía de Lennard-Jones
- $\rho^*$  = Parámetro promedio de distancia de Lennard-Jones

#### COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

$$D = \frac{1}{6} \overline{L^2} \nu$$

- $\overline{L^2}$  = Promedio cuadrático de la distancia de salto de la molécula del penetrante
- $\nu$  = Frecuencia de formación de huecos que permiten el paso del penetrante

**Cuadro 2.1.-** Parámetros en las expresiones para la energía de activación a la difusión y el coeficiente de difusión en la teoría de Pace & Datyner <sup>(27, 28)</sup>

El modelo puede extenderse a la difusión de penetrantes complejos pero requiere la inclusión de dos parámetros ajustables adicionales <sup>28</sup>. El modelo de P & D, es citado con frecuencia, pero Kloczkowski & Mark <sup>29</sup> demostraron que la solución del problema clave en la derivación de este modelo solamente es posible a 0°K.

<sup>®</sup> Estocástico, Adj. Perteneciente o relativo al azar. F. Mat. Teoría estadística de los procesos cuya evolución en el tiempo es aleatoria, tal como la secuencia de las triadas de un dado.

Los avances en materia de simulación por computadora han hecho posible la formulación de modelos moleculares más realistas para describir el transporte de gases a través de los polímeros. La aplicación de las técnicas de Monte Carlo, dinámica molecular y dinámica Browniana, han favorecido la simulación de estructuras poliméricas complejas y la investigación sobre las propiedades en masa de polímeros, tanto amorfos como cristalinos.

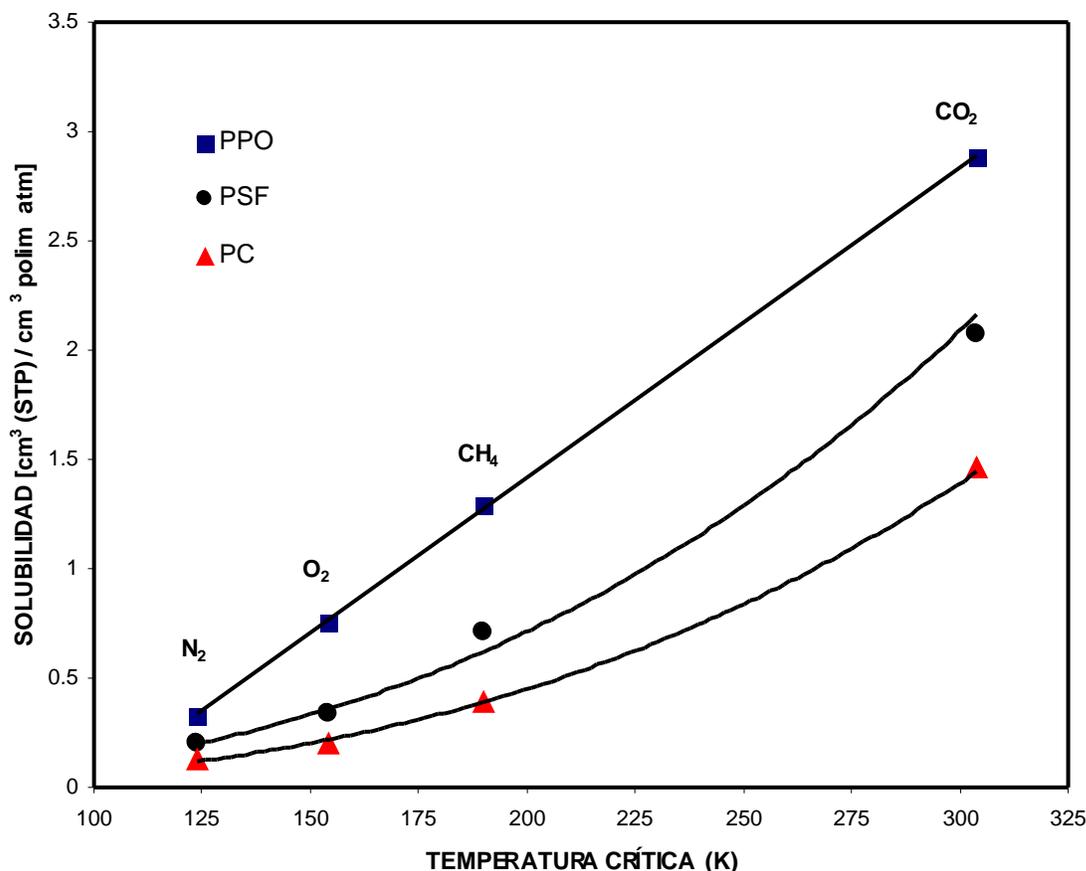
Las técnicas de modelado molecular se basan en relaciones que definen la energía molecular interna como una función de posiciones de los átomos. La estructura tridimensional se captura minimizando previamente la energía molecular interna, mientras el comportamiento dinámico se simula incorporando esta energía interna a las ecuaciones de movimiento de Newton. La energía molecular interna puede determinarse mediante mecánica cuántica o mediante la representación de la energía interna, como una suma de las fuerzas clásicas que corresponden a los movimientos e interacciones asociadas con los sistemas moleculares (por ejemplo, rigidez del enlace, rotación o torsión de enlaces, interacciones electrostáticas, etc.).

Las simulaciones que utilizan estas funciones aproximadas de la energía, corresponden a los cálculos de campo de fuerza y se discuten con detalle en la literatura <sup>(30, 31, 32)</sup>.

## **2.3 LA PERMEABILIDAD Y SELECTIVIDAD, EN PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS DE POLÍMEROS.**

### ***2.3.1.- Condensabilidad del penetrante***

La solubilidad de los gases en los polímeros generalmente se incrementa con la condensabilidad del gas. La temperatura crítica del gas ( $T_c$ ), el punto normal de ebullición ( $T_b$ ), y la constante de Lennard-Jones representan una medida de la condensabilidad y estos parámetros correlacionan bien con los coeficientes de solubilidad del penetrante en la mayoría de los polímeros. Por ejemplo, el  $\text{CO}_2$  ( $T_c = 31^\circ \text{C}$ ) en la mayoría de los polímeros es más soluble que  $\text{CH}_4$  ( $T_c = -82.1^\circ \text{C}$ ),  $\text{O}_2$  ( $T_c = -118.4^\circ \text{C}$ ) y  $\text{N}_2$  ( $T_c = -147^\circ \text{C}$ ). Esta relación se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.-** Relación entre la solubilidad a  $35^\circ \text{C}$  de un gas penetrante en varios polímeros vítreos y la temperatura crítica del gas. PPO = poli(óxido de fenileno) <sup>(33)</sup>, PSF = polisulfona <sup>(34)</sup>, PC = policarbonato <sup>(35)</sup>.

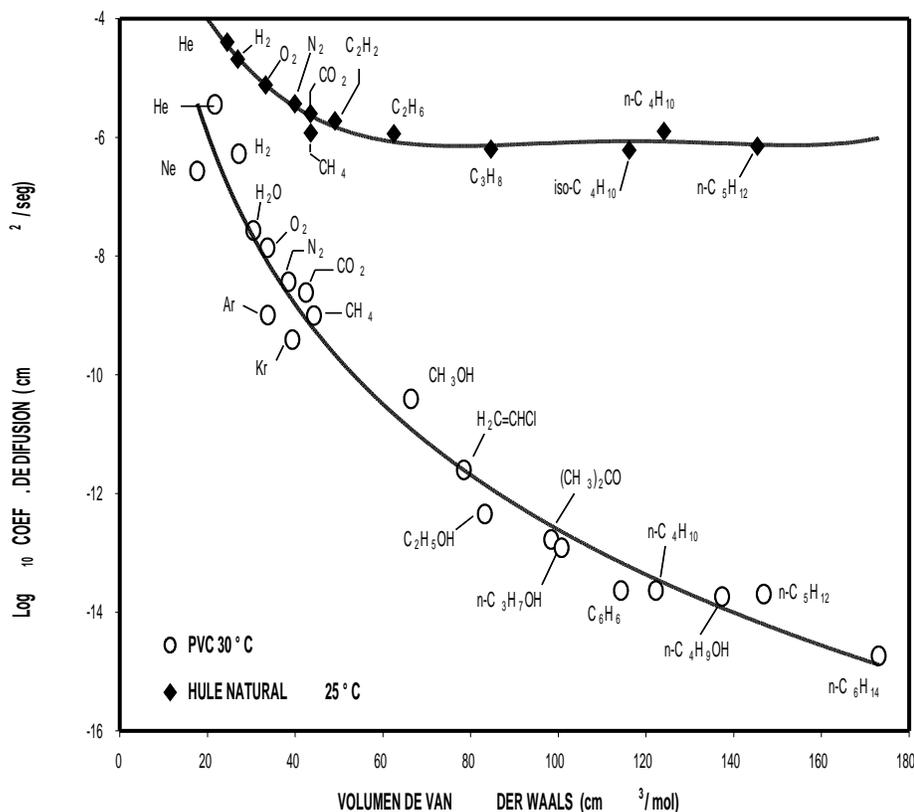
### 2.3.2.- Tamaño y Forma del Penetrante

La Figura 2.4, presenta la influencia del tamaño del penetrante sobre el coeficiente de difusión como una función del volumen de van der Waals. En general los coeficientes de difusión disminuyen con el incremento del tamaño del penetrante, de acuerdo con lo que se muestra en esta figura. <sup>(36, 37)</sup>

Los coeficientes de difusión en los polímeros también son sensibles a la forma del penetrante. La difusividad de moléculas lineales u oblongas tales como CO<sub>2</sub>, es mayor que la difusividad de moléculas esféricas con volumen molecular equivalente<sup>(38)</sup>. Por ejemplo, el volumen de van der Waals del CO<sub>2</sub> y del CH<sub>4</sub> es 17.5 y 17.2 cm<sup>3</sup>/mol, respectivamente<sup>(39)</sup>. Estos volúmenes moleculares corresponden a diámetros esféricos equivalentes de 3.33 y 3.31 Å. Como se muestra en la Figura 2.4, el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> es generalmente, mayor que CH<sub>4</sub>, aunque CO<sub>2</sub> posee un volumen de van der Waals mayor. A este respecto, frecuentemente se utilizan otras medidas del tamaño molecular para caracterizar el tamaño del penetrante, tal es el caso del *diámetro cinético*, que corresponde -al diámetro mínimo de la ventana de la zeolita que permite el paso de la molécula del gas a través de ella-. El diámetro cinético de la molécula (asimétrica) de CO<sub>2</sub> es 3.30 Å, menor que el diámetro cinético de la molécula (simétrica) de CH<sub>4</sub>, igual a 3.87 Å<sup>(13, 39)</sup>.

Apoyados en estos resultados, se puede establecer que el transporte de moléculas asimétricas pequeñas, ocurre a partir de saltos difusivos del penetrante a través de las cadenas del polímero y que estos saltos se efectúan principalmente en forma paralela al eje mayor del penetrante<sup>(38)</sup>.

La mayoría de los materiales poliméricos vítreos utilizados en la preparación de membranas de separación, muestran grandes permselectividades como resultado del predominio del efecto difusivo en el fenómeno de permeación (una alta selectividad difusiva basada en la separación de las moléculas del penetrante, atendiendo a las diferencias en el tamaño molecular). Conforme se incrementa la diferencia en los diámetros cinéticos de los gases a separarse, en una mezcla, el término de selectividad a la movilidad de la ecuación (2.5.b) aumenta.<sup>(40)</sup> Por ejemplo, en la separación de H<sub>2</sub> (diámetro cinético, 2.89 Å) en una mezcla con CH<sub>4</sub>, (diámetro cinético, 3.87 Å); se han reportado permselectividades de hasta 53, en membranas de polisulfona, a pesar del hecho de que la selectividad a la solubilidad, favorece la permeación del metano sobre el hidrógeno<sup>(34)</sup>. Para penetrantes de tamaños similares, la permselectividad es típicamente pequeña. En la separación de O<sub>2</sub> (diámetro cinético, 3.46 Å) del N<sub>2</sub> (diámetro cinético, 3.64 Å), la selectividad a la solubilidad para este par de gases en membranas de polisulfona<sup>(34)</sup> es 1.5 aproximadamente, mientras que la selectividad difusiva (o movilidad) es 3.7 solamente.



**Figura 2.4.-** Coeficiente de Difusión (D), como una función del volumen de van der Waals, para una variedad de permeantes en hule natural 25° C y poli(cloruro de vinilo) 30° C <sup>(41)</sup>. Los volúmenes fueron tomados del *Handbook of Chemistry and Physics* <sup>(42)</sup>.

### 2.3.3.- Polaridad

La solubilidad de los gases es sensible a interacciones específicas entre el gas y las moléculas del polímero. Gases tales como CO<sub>2</sub>, tienen un momento cuadrupolar y son en general más solubles en polímeros polares. La energía de interacción,  $\Gamma$ , entre un momento cuadrupolar y un dipolar esta dada por: <sup>(43)</sup>

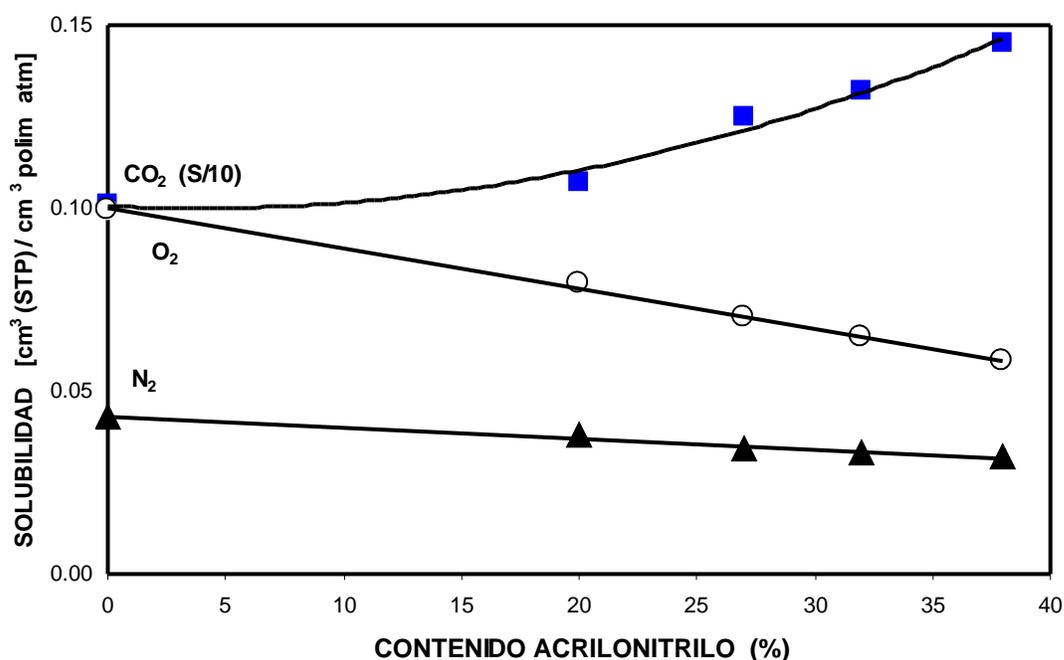
$$\Gamma = \frac{\mu^2 Q^2}{r^8 kT} \quad (2.8)$$

donde  $\mu$ , es el momento dipolar; Q, es el momento cuadrupolar; r, es la distancia entre las entidades dipolares y cuadrupolares; k, es la constante de Boltzmann ( $k = 1.3804 \times 10^{-23}$  julios K<sup>-1</sup> =  $1.3804 \times 10^{-16}$  ergio K<sup>-1</sup>) y T, es la temperatura absoluta, (K).

La fuerza de interacción entre un momento cuadrupolar y un momento dipolar aumenta con la fuerza en el dipolo o cuadrupolo, o conforme disminuye la separación entre las entidades polares.

La Figura 2.5, corresponde a estudios realizados por van Amerongen <sup>(44)</sup>, quien determinó la solubilidad de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en poli(butadieno-co-acrilonitrilo) como una función de la concentración de los grupos polares de acrilonitrilo en el polímero.

La solubilidad de los gases no polares (O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) disminuyó, conforme la concentración del grupo polar (acrilonitrilo) aumentó; sin embargo, la solubilidad del CO<sub>2</sub> (cuadrupolar) se incrementó sustancialmente, conforme el contenido de acrilonitrilo se incrementó.



**Figura 2.5.-** Efecto del contenido de acrilonitrilo (polar) sobre la solubilidad de gases en poli(butadieno co-acrilonitrilo) a 25° C. La solubilidad del CO<sub>2</sub>, se ha reducido por un factor 10 para presentar los resultados de todos los penetrantes en la misma figura <sup>(44)</sup>.

### 2.3.4.- Temperatura

El proceso de difusión de moléculas pequeñas en los polímeros, es un proceso activado térmicamente por lo que el coeficiente de difusión se expresa como una relación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp - \frac{E_d}{RT} \quad (2.9)$$

Donde  $E_d$  corresponde a la energía de activación para la difusión y  $D_0$  es una constante. <sup>(45)</sup>

Generalmente, el coeficiente de difusión de los gases se incrementa considerablemente con la temperatura si el polímero no ha experimentado re-arreglos morfológicos inducidos térmicamente, como por ejemplo, la cristalización sobre el intervalo de temperatura de interés. Así, dependiendo de la naturaleza del gas, la difusión en hule natural puede incrementarse de 200 a 300% conforme la temperatura aumenta de 25° hasta 50° C.

En la permeación de una mezcla de gases a través de los materiales vítreos que integran una membrana, la selectividad difusiva y la permselectividad disminuyen con la temperatura. Los componentes de la mezcla gaseosa con diámetros cinéticos mayores, tienen energías de activación para la difusión, también mayores y por lo mismo, son menos permeables que los componentes de la mezcla de diámetro cinético menor.

La energía de activación para la difusión crece con el tamaño del penetrante. Por lo anterior, un incremento de la temperatura puede elevar la difusividad de los componentes menos permeables aun más que la difusividad de los componentes más permeables, afectando el término que controla la movilidad difusiva en la ecuación (2.5.b).

En moléculas pequeñas tales como  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  y  $CH_4$  el coeficiente de difusión es más sensible a la temperatura que el coeficiente de solubilidad. Así, las solubilidades de  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  en hule natural varían menos del 30 % conforme la temperatura cambia desde 25° hasta 50° C, de manera que una disminución en la selectividad difusiva a temperaturas elevadas a menudo da lugar a una disminución de la permselectividad en general. El incremento del coeficiente de difusión del penetrante con la temperatura, generalmente ocasiona un aumento de la permeabilidad. Conforme la condensabilidad del penetrante se incrementa, la solubilidad en los polímeros también se incrementa; esto se describe mediante la relación de van't Hoff:

$$S = S_0 \exp - \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (2.10)$$

$\Delta H_s$  es la entalpía molar parcial de adsorción y  $S_0$  es una constante.

La disolución de una molécula de penetrante en la matriz del polímero puede considerarse un proceso termodinámico de dos pasos:

- Condensación del penetrante gaseoso.

- Creación de un hueco o espacio molecular con el tamaño suficiente para acomodar a la molécula del penetrante en la matriz del polímero.

Como resultado de ambos procesos, la entalpía molar parcial de adsorción se expresa como:

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mezcla} \quad (2.11)$$

Donde:  $\Delta H_{cond}$  y  $\Delta H_{mezcla}$  corresponden a los cambios de entalpía asociados al primero y al segundo de los procesos termodinámicos, respectivamente. Para gases permanentes de bajo peso molecular, como H<sub>2</sub> y He,  $\Delta H_{cond}$  es muy pequeña de manera que la entalpía molar parcial de adsorción, ( $\Delta H_s$ ) dependerá únicamente de  $\Delta H_{mezcla}$ . Las interacciones entre el polímero y estos gases permanentes tienden a ser débiles, de manera que  $\Delta H_{mezcla}$  es positiva y por lo tanto, la solubilidad del penetrante se incrementa con la temperatura. Para gases mas condensables como el CO<sub>2</sub>, y vapores orgánicos,  $\Delta H_s$  puede ser negativa debido a la contribución negativa de  $\Delta H_{cond}$ ; la solubilidad en este caso disminuye con la temperatura.

Como ya se mencionó antes, el coeficiente de difusión es generalmente mas sensible a la temperatura que el coeficiente de solubilidad (esto significa que  $E_d > |\Delta H_s|$ ). Como resultado, la permeabilidad de un gas usualmente se incrementa con la temperatura. Combinando las ecuaciones (2.9) y (2.10), la dependencia del coeficiente de permeabilidad P, con la temperatura, puede expresarse como:

$$P = P_0 \exp \frac{E_p}{RT} \quad (2.12)$$

$P_0$  es una constante equivalente al producto  $S_0 D_0$ , y  $E_p$  es la energía de activación a la permeación expresada como:

$$E_p = E_d + \Delta H_s \quad (2.13)$$

Valores de  $E_p$ ,  $E_d$  y  $\Delta H_s$  para sistemas polímero-gas, se encuentran reportados en la literatura <sup>(46)</sup>; algunos de estos valores se muestran en la Tabla 2.2.

**TABLA 2.2.-** Valores de  $E_p$ ,  $E_d$  y  $\Delta H_s$  tomados de la literatura para polímeros y gases seleccionados <sup>(46)</sup>.

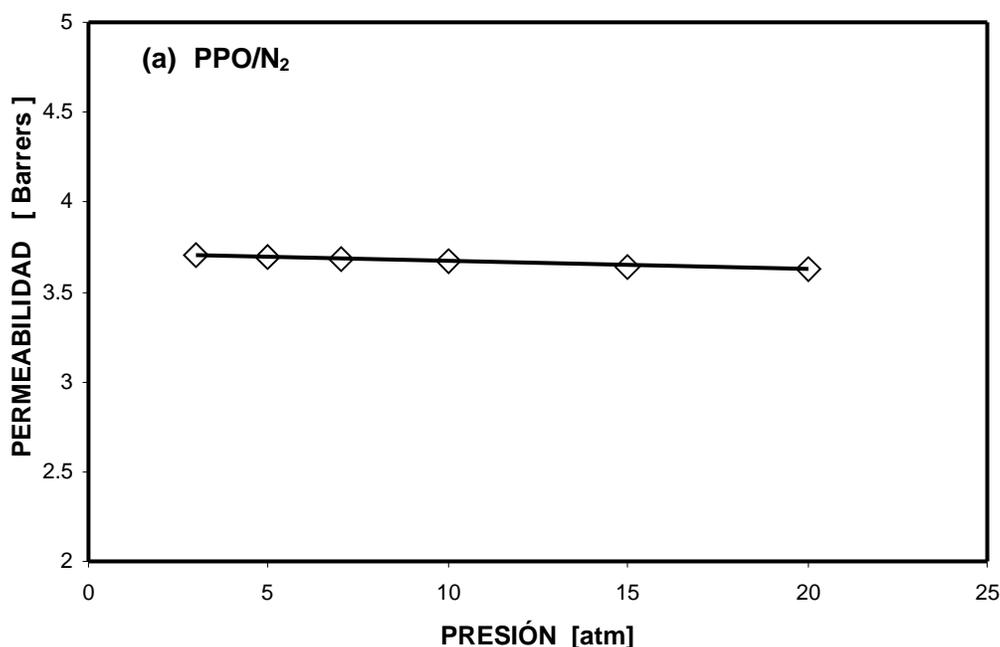
Polímero	Gas	Intervalo Temp.[° C]	$E_p$ [kJ/mol]	$E_d$ [kJ/mol]	$\Delta H_s$ [kJ/mol]
LDPE	He	5 - 60	34.8	24.7	10.1
	O <sub>2</sub>	5 - 60	42.7	40.2	2.5

	CO <sub>2</sub>	5 - 60	38.9	38.5	0.4
	N <sub>2</sub>	5 - 60	49.4	41.5	7.9
	CH <sub>4</sub>	5 - 60	47.3	45.6	1.7
PVC	He	25 -80	29.9	20.7	9.2
	H <sub>2</sub>	25 -80	34.5	34.5	0
	N <sub>2</sub>	25 -80	69	61.9	7.1
	O <sub>2</sub>	25 -80	55.8	54.6	1.2
	CO <sub>2</sub>	25 -80	56.8	64.6	-7.8
	CH <sub>4</sub>	25 -80	66.2	70.3	-4.1

LDPE= Polietileno de baja densidad; PVC = Poli(cloruro de vinilo)

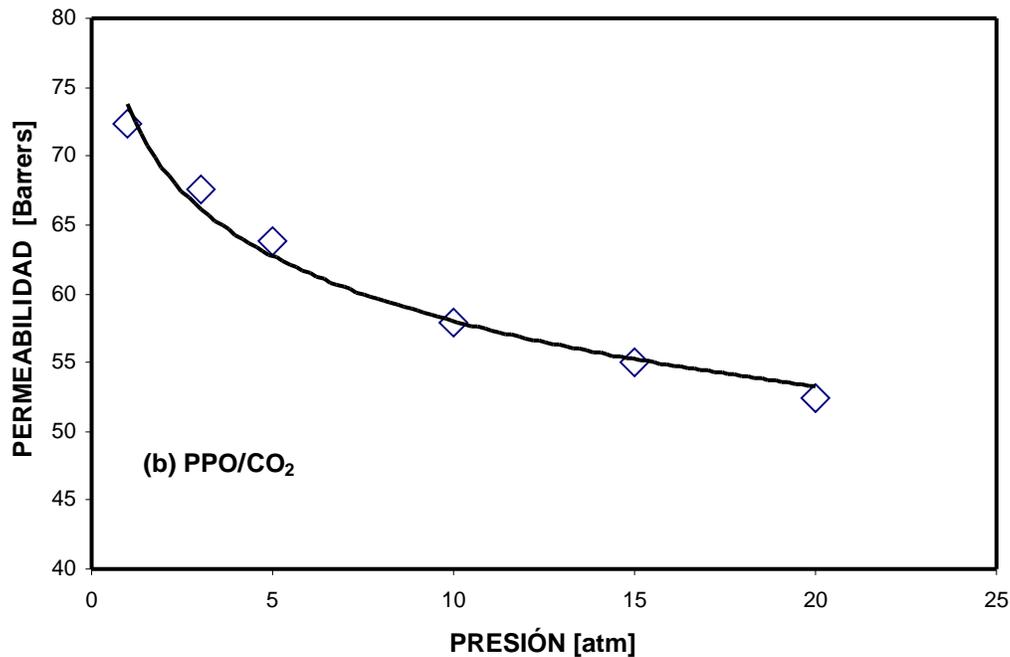
### 2.3.5.- Presión

La difusividad, la solubilidad y por lo tanto la permeabilidad, puede variar considerablemente, conforme cambia la presión del penetrante en contacto con el polímero. La Figura 2.6(a), muestra el comportamiento típico de la permeabilidad con el cambio en la presión, tanto en polímeros viscoelásticos como en polímeros vítreos, ante penetrantes de baja solubilidad tales como: H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y otros gases permanentes.



**Figura 2.6(a).**- Efecto del cambio en la presión del N<sub>2</sub> (gas permanente poco soluble) sobre la permeabilidad a 35° C en polímeros vítreos poli(óxido de fenileno). Este mismo comportamiento se observa en los polímeros viscoelásticos <sup>(47)</sup>.

En la Figura 2.6(b), la permeabilidad del gas disminuye con el incremento de la presión, de acuerdo con el modelo dual de transporte. (Ec. 2.7 que se explicó en la sección 2.2.1). Este comportamiento es típico de los polímeros vítreos durante la permeación de gases como CO<sub>2</sub> (más condensable), que es más soluble en los polímeros que la mayoría de los gases permanentes.

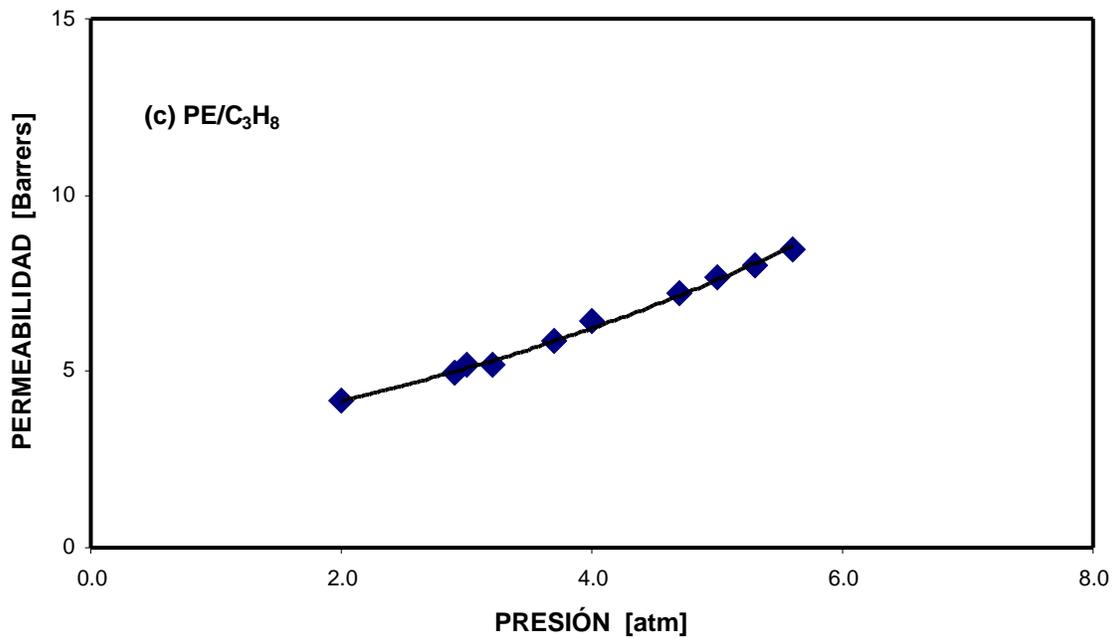


**Figura 2.6(b).**- Efecto de la presión de gases solubles (CO<sub>2</sub>), sobre la permeabilidad a 35°C en polímeros vítreos poli(óxido de fenileno) <sup>47</sup>.

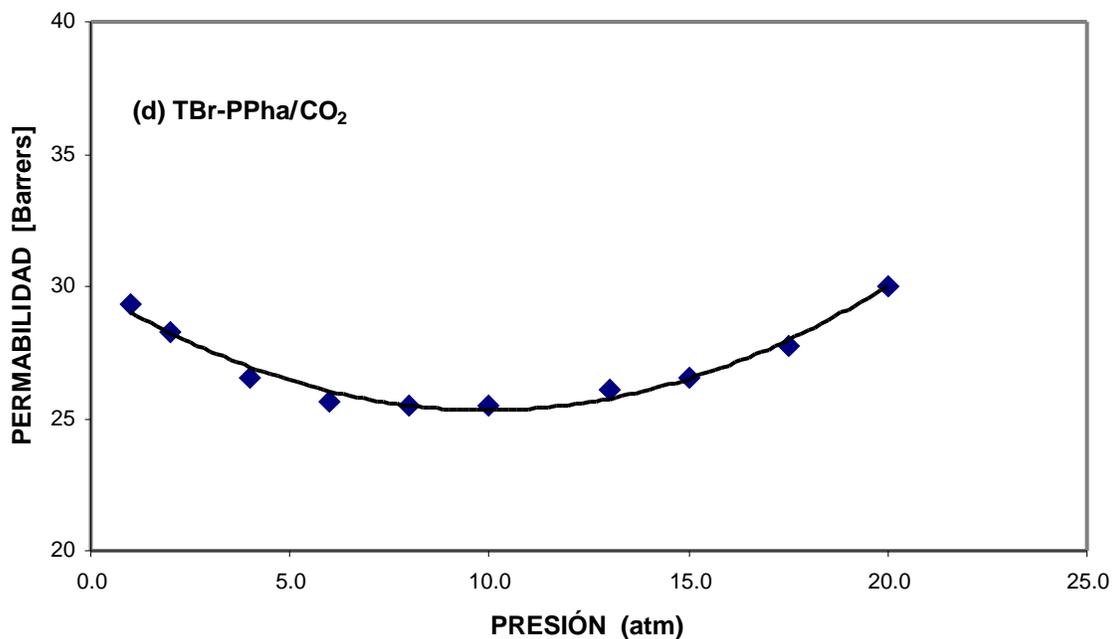
La permeabilidad de vapores orgánicos en polímeros viscoelásticos, frecuentemente presenta el comportamiento que muestra la isoterma de la Figura 2.6(c); El incremento en la permeabilidad, conforme se incrementa la presión, por efecto de un incremento en la solubilidad y difusividad del penetrante.

La Figura 2.6(d), puede verse como una suma de las figuras 2.6(b) y 2.6(c) y corresponde a la isoterma característica de la permeabilidad en un polímero vítreo ante un penetrante que lo plastifica (vapores orgánicos, por ejemplo).

En resumen, las propiedades de permeación en los polímeros se describen mediante el modelo dual de transporte a presiones bajas, y como un proceso de plastificación inducida por efecto del penetrante, a presiones elevadas tal como se describe en la Fig. 2.6(d).



**Figura 2.6(c).**- Efecto de la presión sobre la permeabilidad a 35° C, de vapores orgánicos (propano) en polímeros viscoelásticos (polietileno) <sup>(48)</sup>.



**Figura 2.6(d).**- Efecto de la presión sobre la permeabilidad a 35° C, de vapores orgánicos o penetrantes, que provocan la plastificación en polímeros vítreos (3',3'',5',5''-tetra-bromofenoltalein tereftalato) <sup>(49)</sup>.

### 2.3.6.- Volumen Libre

La difusividad de un penetrante además de que depende de la dinámica molecular de las cadenas del polímero, está relacionada con la fracción de volumen libre (FFV). Esta es la fracción del volumen específico total del polímero, que no está ocupada por moléculas del material y que está disponible para participar en el transporte del gas penetrante.

Cohen & Turnbull<sup>(50)</sup> sugirieron una expresión exponencial simplificada, semejante a la ecuación de Dolittle<sup>(51, 52)</sup> para la viscosidad de los polímeros por encima de su Tg, que relaciona el coeficiente de difusión de los gases penetrantes, al volumen libre fraccional de la estructura polimérica. Esta expresión correlaciona bastante bien para una amplia variedad de estructuras poliméricas, ecuación (2.14). Así, los coeficientes de difusión para gases, se relacionan a la fracción de volumen libre mediante la expresión:

$$D = D_0 \exp \frac{-B}{FFV} \quad (2.14)$$

Donde  $D_0$  y  $B$  son constantes características del sistema polímero-penetrante.

La fracción de volumen libre se estima mediante la relación<sup>(22)</sup>:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (2.15)$$

Donde:

$V$  = Volumen específico del polímero; se calcula a partir de valores de densidad del mismo.

$V_0$  = Volumen ocupado, se calcula mediante la correlación:  $V_0 = 1.3V_w$ , en la que:

$V_w$  = Volumen de van der Waals, el cual se estima usando el método de Bondi de contribuciones de grupo<sup>(53)</sup>.

La Difusividad de un gas en los polímeros vítreos, también puede correlacionarse con la densidad de empacamiento, PD, que al igual que el volumen libre, proporciona una medida del espacio disponible para el transporte del penetrante en el polímero<sup>(54, 55)</sup>.

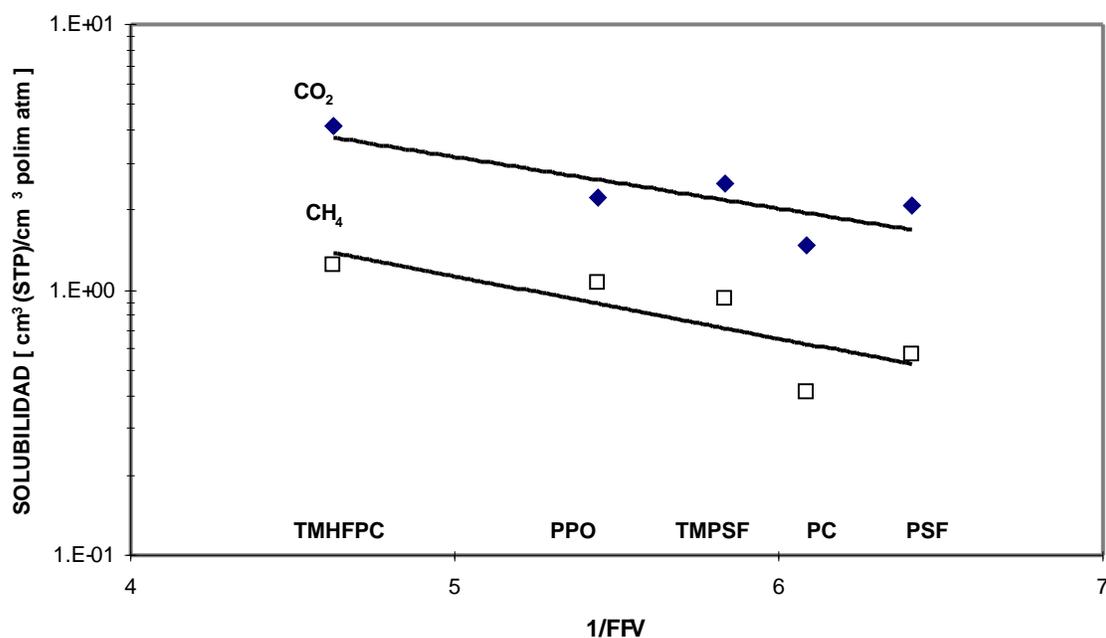
La densidad de empacamiento se define como:

$$PD = \frac{V}{V - V_w} \quad (2.16)$$

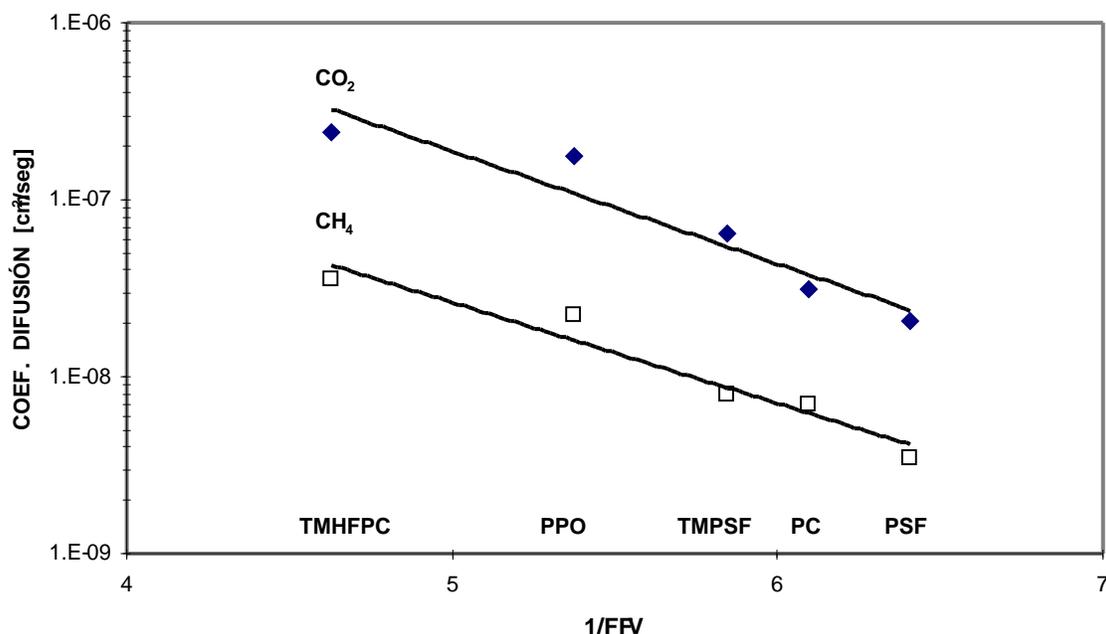
Las difusividades también se han relacionado con la “*distancia d*”, (d-spacings) determinada mediante la técnica de difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD). La “*distancia d*” de los polímeros amorfos se interpreta como una medida de la distancia intersegmental promedio entre las cadenas del polímero, parámetro que en algunos casos correlaciona bien, con el coeficiente de difusión de los gases <sup>(35)</sup>.

Por otro lado, Jacobson <sup>(56)</sup> ha señalado que el halo de difracción de rayos X, (WAXD) obtenido para los polímeros amorfos, que se utiliza como base para el cálculo de la *distancia d*, puede estar más influido por la dispersión intrasegmental, por lo tanto no proporciona información referente a la distancia intersegmental. Jacobson, ha demostrado que la importancia de las contribuciones intersegmentales en los espectros de WAXD, versus las contribuciones intrasegmentales, varían de un polímero a otro, de modo que la información obtenida de WAXD, no siempre proporciona datos referentes al empaquetamiento de las cadenas.

Para algunas familias de polímeros, la solubilidad de un gas se incrementa con el volumen libre del polímero, Sin embargo como se ilustra en la Figura 2.7(a), la variación de la solubilidad respecto al volumen libre, es generalmente una variación mucho más débil que la variación del coeficiente de difusión respecto a este mismo parámetro, Figura 2.7(b).



**Figura 2.7(a).**- Relación entre la fracción del volumen libre de polímeros vítreos y la solubilidad del CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 35° C. Las propiedades de transporte y estructuras químicas de TMHFPC <sup>(35)</sup>, PPO <sup>(33, 54)</sup>, TMPSF <sup>(34)</sup>, PC <sup>(57)</sup> y PSF <sup>(34)</sup> se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4, respectivamente.



**Figura 2.7(b).**- Relación entre la fracción del volumen libre de polímeros vítreos y el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 35° C. Las propiedades de transporte y estructuras químicas de TMHFPC<sup>(35)</sup>, PPO<sup>(33, 54)</sup>, TMPSF<sup>(34)</sup>, PC<sup>(57)</sup> y PSF<sup>(34)</sup> se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4, respectivamente.

**TABLA 2.3.**- Parámetros de transporte en algunos polímeros adecuados para la separación de la mezcla de gases CO<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> a 35° C y 20 atm.

	PPO	PC	TMHFPC	PSF <sup>a</sup>	TMPSF <sup>(a)</sup>
<b>FFV</b>	0.186	0.164	0.216	0.156	0.171
<b>Tg (° C)</b>	210	150	208	186	242
<b>P CO<sub>2</sub></b>	50	6.0	110	5.6	21
<b>P CH<sub>4</sub></b>	2.9	0.26	4.6	0.25	0.95
<b>α (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)</b>	17	23.3	24	22	22
<b>D CO<sub>2</sub></b>	17	2.09	24	2.0	6.4
<b>α<sub>D</sub> (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)</b>	8.2	4.5	6.9	5.9	8.1
<b>S CO<sub>2</sub></b>	2.2	1.47	3.3	2.1	2.5
<b>α<sub>s</sub> (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)</b>	2.05	3.62	3.4	3.7	2.7

<sup>(a)</sup> 35° C y 10 atm

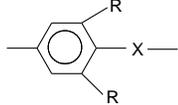
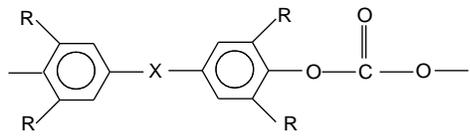
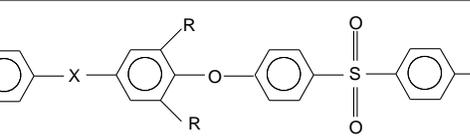
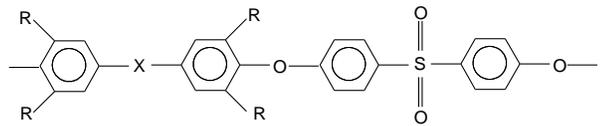
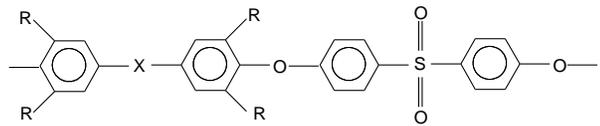
[P] = Barrers;

[D] = 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/seg;

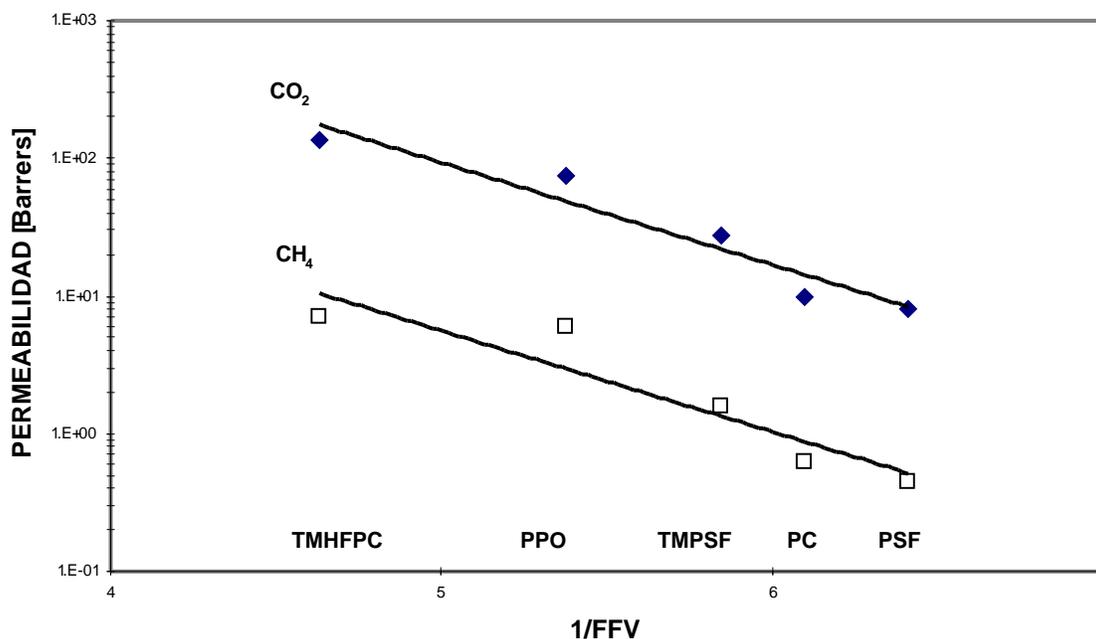
[S] = cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> polímero-atm

Refs. 33 34, 35, 54, 57.

**TABLA 2.4.-** Estructura de algunos polímeros adecuados para la separación de la mezcla de gases CO<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> a 35° C y 20 atm.

ACRÓNIMO	X	R	ESTRUCTURA
PPO	O	CH <sub>3</sub>	
PC	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	
TMHFPC	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
PSF	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	
TMPSF	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	

La Figura 2.8 muestra la relación entre la permeabilidad del CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>, ante el volumen libre de la selección de polímeros a los que se ha venido haciendo referencia por considerarse adecuados para su separación. (TMHFPC, tetrametilhexafluoro policarbonato; PPO, polióxido de fenileno; TMPSF, tetrametilpolisulfona; PC, policarbonato y PSF, polisulfona).



**Figura 2.8.-** Relación entre la permeabilidad de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 35° C respecto a la fracción de volumen libre disponible para el transporte en polímeros vítreos. Las propiedades de transporte y estructuras químicas de TMHFPC<sup>(34)</sup>, PPO<sup>(33, 54)</sup>, TMPSF<sup>(34)</sup>, PC<sup>(57)</sup> y PSF<sup>(34)</sup> se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4, respectivamente.

De las Figuras 2.7(b) y 2.8, la dependencia de la permeabilidad respecto al volumen libre es en muchos casos, muy semejante a la que muestra la difusividad respecto a este mismo parámetro.

El volumen libre del polímero estimado de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente, proporciona un parámetro útil para la correlación de la difusión de gases y datos de permeabilidad en familias de polímeros. Sin embargo, la mayoría de las estimaciones del volumen libre, se calculan en función de propiedades tales como la densidad y por lo tanto no se toman en cuenta otros aspectos “finos” difíciles de analizar, tales como la distribución del volumen libre, que puede afectar el empacamiento de la cadena a escala local y por lo tanto, la solubilidad y movilidad del penetrante a escala macroscópica.

### **2.3.7.- Movilidad de la cadena**

La difusión de gases en los polímeros se entiende, en términos generales, como un proceso limitado por el movimiento cooperativo, estimulado térmicamente, de los segmentos del polímero. Esto resulta en la formación de un espacio intermolecular de tamaño suficiente para acomodar a una molécula del penetrante <sup>(45)</sup>. Este proceso es en consecuencia, favorecido por un incremento en el movimiento intrasegmental del polímero <sup>(54)</sup>. La introducción de enlaces flexibles como  $-\text{O}-$  y  $-\text{CH}_2-$ , con barreras energéticas pequeñas a la rotación del enlace intrasegmental de la cadena polimérica, incrementa la movilidad a la torsión y a su vez influye en los coeficientes de difusión <sup>(58)</sup>. En contraposición, grupos laterales voluminosos o enlaces rígidos como los de grupos aromáticos disminuyen la movilidad torsional y en consecuencia reducen la movilidad del penetrante, además de incrementar las barreras intramoleculares al movimiento segmental del polímero. Muchos grupos rígidos son también polares y actúan incrementando la densidad de energía cohesiva entre las cadenas, lo que también disminuye el coeficiente de difusión del penetrante.

Existen varios métodos de análisis para caracterizar la movilidad torsional de los polímeros. Estas técnicas incluyen: la espectroscopia de relajación dinámica-mecánica, la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la espectroscopia de relajación dipolo y la resonancia magnética nuclear (NMR).

La temperatura de transición vítrea representa una medida del movimiento molecular de largo alcance. Los materiales con valores elevados de  $T_g$  son generalmente rígidos e inflexibles. Las relajaciones por debajo de  $T_g$  que consideran los movimientos de los segmentos coordinados de unos cuantos átomos lejanos co-enlazados, son más representativas de la dinámica local de la cadena (muy importante en la difusión de gases) que la misma  $T_g$  que considera la transición vítrea-viscoelástica <sup>(34, 59)</sup>. Sin embargo, la naturaleza exacta del movimiento molecular que controla la difusión de un gas no está bastante clara, y a este respecto, las relajaciones  $T_g$  y sub- $T_g$ , no proporcionan en lo general, correlaciones predictivas respecto a la difusividad de un gas.

Estas técnicas sirven principalmente como herramientas cualitativas para caracterizar la movilidad segmental en los polímeros, misma que afecta las propiedades de transporte de los penetrantes.

El coeficiente de difusión  $D$  depende de una compleja interrelación entre la movilidad de la cadena y el volumen libre. La adición de grupos laterales voluminosos disminuye la eficiencia del empacamiento de las cadenas de polímero, esto es, se incrementa el volumen libre y por lo tanto debiera incrementarse el coeficiente de difusión. Sin embargo, la adición de grupos laterales voluminosos también restringe la movilidad torsional de las cadenas, lo que tiende a disminuir  $D$ . Estos dos efectos se oponen el uno al otro y resulta difícil aislar los efectos debidos al empacamiento, de aquellos debidos al movimiento molecular.

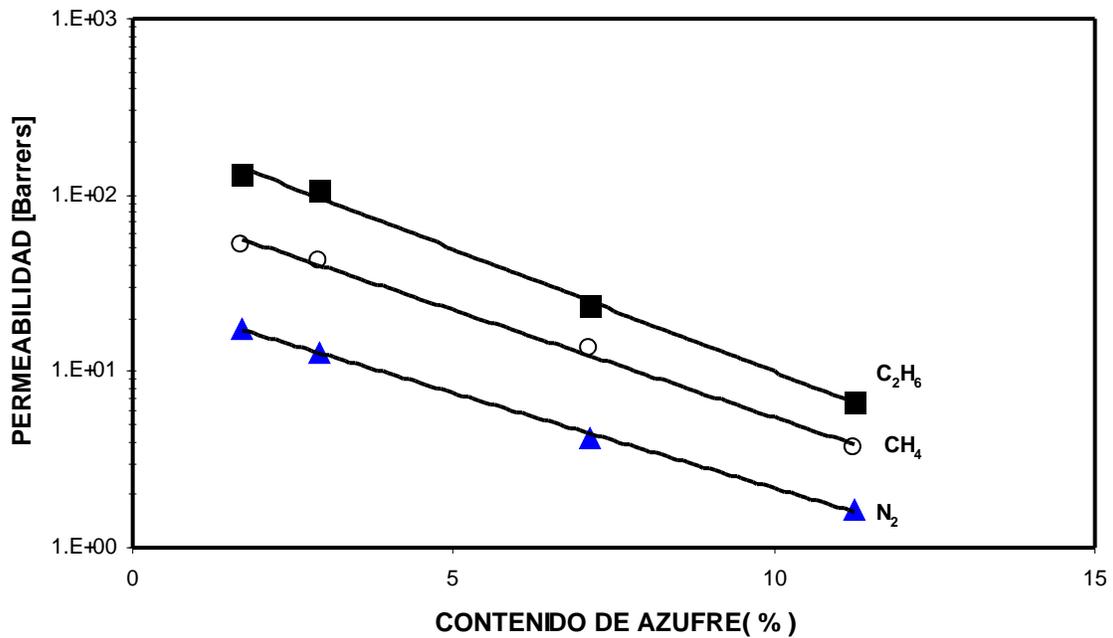
### **2.3.8.- Cristalinidad**

Las regiones micro cristalinas en los polimeros generalmente impiden la solubilidad del penetrante <sup>(45)</sup>. Las zonas cristalinas impermeables, incrementan la tortuosidad del camino que deben tomar las moléculas del penetrante para transportarse a través del polímero; también restringen la movilidad de los segmentos en las regiones no cristalinas del mismo. Ambos efectos tienden a reducir la difusividad de los gases. En virtud de que las regiones cristalinas reducen tanto la solubilidad del penetrante como su difusividad, afectando negativamente a la permeabilidad. En la preparación de membranas para la separación de gases, se evita la cristalinidad de los materiales.

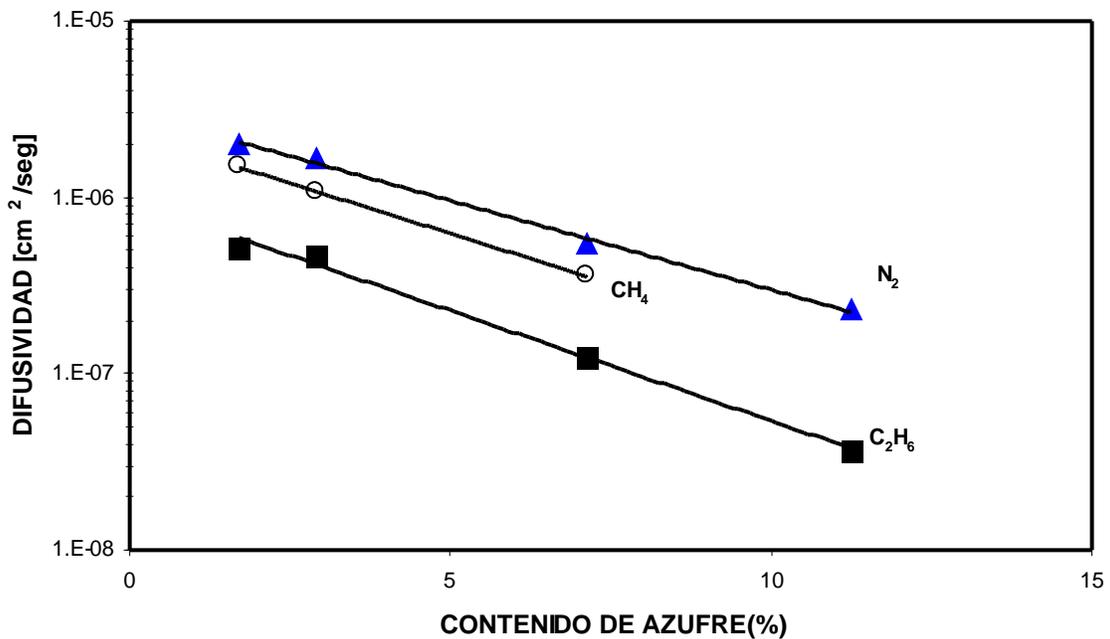
### **2.3.9.-Entrecruzamiento**

Los coeficientes de difusión disminuyen conforme se incrementa la densidad de entrecruzamiento, ya que este reduce la movilidad intersegmental de los polímeros. Por ejemplo; la vulcanización del hule natural, que involucra la formación de entrecruzamientos por adición del azufre, provoca una disminución acentuada de la permeabilidad y difusividad a los gases en este material.

En las Figuras 2.9(a) y 2.9 (b), se muestra este efecto. El grado de entrecruzamiento esta caracterizado por la cantidad de azufre incorporado al polímero. Lo mismo ocurre con el polietileno entrecruzado mediante radiación u otros agentes químicos; este polímero muestra una disminución similar en la permeabilidad conforme se incrementa la densidad de entrecruzamiento <sup>(60)</sup>.



**Figura 2.9 (a).**- Efecto del entrecruzamiento caracterizado por el contenido de azufre, sobre las propiedades de permeabilidad a 40° C en Hule Natural <sup>(60)</sup>.



**Figura 2.9 (b).**- Efecto del entrecruzamiento caracterizado por el contenido de azufre, sobre las propiedades de permeabilidad a 40° C en Hule Natural <sup>(60)</sup>.

### **2.3.10.- Historia Térmica o de Procesado**

Los polímeros vítreos utilizados en aplicaciones de separación de gases son materiales que no están en equilibrio y sus propiedades, incluyendo la adsorción y propiedades de transporte, varían con el tiempo conforme se realizan los movimientos a pequeña escala de los segmentos del polímero (movimientos activados térmicamente) lo que relaja el volumen en exceso en condiciones fuera del equilibrio. Las propiedades físicas de los materiales que no están en equilibrio dependen de su historia de procesamiento.

A continuación se presentan ejemplos que ilustran los efectos típicos del procesamiento sobre las propiedades de transporte en los polímeros. Esta dependencia no considera otros efectos también dependientes del tiempo, tales como la degradación y el envenenamiento, o la falla de la membrana por efecto de los contaminantes.

El curado térmico a temperaturas por debajo de la  $T_g$  puede utilizarse para reducir el volumen libre de los polímeros vítreos, lo cual disminuye la solubilidad, la difusividad y por lo tanto la permeabilidad de un gas en el material. El curado por efecto de temperatura y la duración de las etapas del curado, controlan la cantidad relajada del volumen en exceso, y por ello, la disminución de la solubilidad y difusividad de los gases en el material <sup>(61)</sup>.

La exposición previa de un polímero vítreo a un gas muy soluble en el polímero, tal como el  $\text{CO}_2$  o bien a vapores orgánicos, aumenta el volumen en exceso en condiciones fuera del equilibrio. De hecho, la capacidad de Langmuir de los polímeros vítreos ocasiona un aumento en la solubilidad. La eliminación del gas o de los vapores orgánicos adsorbidos devuelve al polímero a su condición original. Un ejemplo de este fenómeno lo proporciona el PTMSP, poli(1-trimetil-1-sililpropino), polímero vítreo con un gran volumen libre. Una película densa de PTMSP impregnada en metanol (no disolvente) posee una permeabilidad al  $\text{O}_2$  de aproximadamente 34,000 barrers, con una permselectividad  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de 1.14 ; hasta dos días después de retirar la película del metanol. Este valor de permeabilidad al  $\text{O}_2$  gradualmente disminuye, hasta 10,000 barrers con una permselectividad  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de 1.25 ; después de un mes.

Como se observa en este caso, la disminución de la permeabilidad inducida por el envejecimiento físico, va a menudo acompañada por un aumento de la selectividad. Esta tendencia se observa en los casos en los que la permselectividad esta mas influenciada por la selectividad difusiva. Cuando la selectividad a la solubilidad controla la permselectividad, tal como ocurre en la separación de vapores orgánicos de corrientes de aire en polímeros de volúmenes libres muy grandes (PTMSP), el envejecimiento físico disminuye a ambas, a la permeabilidad y a la permselectividad.

El método de preparación de la membrana también tiene influencia sobre la cantidad y distribución del volumen en exceso en condiciones fuera del equilibrio y, por lo tanto, también sobre la adsorción del penetrante y sus propiedades de transporte. Por ejemplo, la permeabilidad del PTMSP al He, puede variar hasta en 5 veces su valor, dependiendo del disolvente utilizado durante la preparación de la membrana <sup>(62)</sup> .

### **2.3.11.- Peso Molecular**

En los polímeros de bajo peso molecular los grupos terminales hacen una gran contribución a la movilidad segmental de la cadena, que está menos impedida por los requerimientos de conectividad y por lo tanto, posee una mayor movilidad. Conforme el peso molecular del polímero aumenta, la concentración de los grupos terminales disminuye y en consecuencia, el volumen libre también disminuye. Como resultado, la difusividad del penetrante disminuye conforme el peso molecular aumenta.

A pesos moleculares mayores, cuando la concentración de los grupos terminales es muy baja o despreciable, la difusividad es relativamente independiente del peso molecular.

La solubilidad de los gases en los polímeros vítreos a menudo se incrementa con el aumento en el peso molecular. La temperatura de transición vítrea también se incrementa con el aumento en el peso molecular de los polímeros, esto aumenta la capacidad de adsorción de Langmuir,  $C'_H$ , que guarda una relación de proporcionalidad con la cantidad  $(T - T_g)$  para muchos polímeros <sup>(63)</sup> . Del mismo modo que la difusividad, la solubilidad es usualmente poco sensible al peso molecular en polímeros de alto peso molecular <sup>(64)</sup> .

La permeabilidad de los gases en los polímeros esta principalmente influenciada por la densidad de empacamiento de las cadenas y el movimiento de los segmentos que la componen. En muchos estudios sistemáticos encaminados al desarrollo de materiales de alto rendimiento para membranas de separación de gases, se hace uso de variaciones químicas estructurales controladas, para diseñar nuevos materiales con las características deseadas, mediante la modificación de la movilidad de la cadena y de la densidad de empacamiento.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Lonsdale, H. K., What is a membrane?, P-II, *J. Membrane Science.*, 43, (1989), 1-3.
- <sup>2</sup> Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher., Dordrecht, (1991).
- <sup>3</sup> Paul, D. R., Yampol'skii, Y. P., Editors, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, London, (1994). Chapt. III.
- <sup>4</sup> Ding, Y., Bikson, B., Nelson, J., PI Membranes Derived from Poly(amic acid) Salt Precursor Polymers. *Macromolecules* 35, (2002), 912-916.
- <sup>5</sup> Koenhen, D. M., Mulder, M. H., Smolders, C. A., Phase Separation Phenomena During the Formation of Asymmetric Membranes., *J. Applied Polymer Science*, 21, (1977), 199-215.
- <sup>6</sup> Pinnau, I., Koros, J. W., Structures and Gas Separation Properties of Asymmetric PS Membranes Made by Dry, Wet and Dry/Wet Phase Inversion., *J. Applied Polymer Science*, 43, pp. 1491-1502, (1991).
- <sup>7</sup> Koros, J. W., Pinnau, I., Membrane Formation for Gas Separation Process, in: *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, London, (1994), 209-271.
- <sup>8</sup> Pinnau, I., Koros, W. J., A Qualitative Skin Layer Formation Mechanism for Membranes Made by Dry/WetPhase Inversion. *Journal of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, Vol. 31, 419-427 (1993).
- <sup>9</sup> Sandler, S. L., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Jhon Wiley and Sons, New York, (1961), pp. 248
- <sup>10</sup> Koros, J. W., Chern, T. R., *Handbook of Separation Process Technology*, R. W. Rousseau, Ed., Wiley-Interscience, N. Y., (1987).
- <sup>11</sup> Koros, J. W., Pinnau, I., Membrane Formation for Gas Separation Processes, in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, London, (1994). Chapt. V; Paul, D. R., Yampol'skii, Y. P., Editors.
- <sup>12</sup> Kesting, R. E., *Synthetic Polymeric Membranes*, Mc. Graw Hill, New York, pp. 31, (1972).
- <sup>13</sup> Breck D. W., *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, New York, pp 636 (1974).
- <sup>14</sup> Koros W. J. , Hellums M. W., *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989), 339-354.
- <sup>15</sup> Koros W. J., and Paul, D. R. *Journal of Polymer Science; Polymer Physics*, Ed. 19, 1655, (1981).
- <sup>16</sup> Frish H. L. and Stern S. A., Diffusion of Small Molecules in Polymers, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, Vol. 11, Issue 2, pp. 123-187, (1983).
- <sup>17</sup> Stern S. A., and Trohalaki S., Gas Diffusion in Rubbery and Glassy Polymers, *ACS Symp. Ser.*, Vol. 423, pp. 22-59, (1990).
- <sup>18</sup> . Park Y., Paul D.R., *Journal of Membrane Science*, 125, (1997), 23-39
- <sup>19</sup> Salame M., *Polymer Engineering and Science*, 26, 22, 1543-1546, Dec. (1986).
- <sup>20</sup> Jia L., Xu J., *Polymer Journal*, 23, 5, 417-425, (1991).
- <sup>21</sup> Van Krevelen W., *Properties of Polymers: 3<sup>d</sup> Edition*, pp. 72-76, Elsevier, Amsterdam, (1990).
- <sup>22</sup> Lee, W. M. Selection of Barrier Materials from Molecular Structure. *Polymer Engineering and Science*, 20, 65-69, (1980).

- <sup>23</sup> Cangialosi D., Schut H., van Veen A., and S. J. Picken, *Macromolecules*, 36, 142-147, (2003).
- <sup>24</sup> Petropoulos J. H., *Journal of Polymer Science, Part A*, 1979-1801, (1970)
- <sup>25</sup> Paul D. R. and Koros W. J. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*. Ed. 14, 675-685, (1976)
- <sup>26</sup> Robeson L. M., Burgoyne W. F., Langsam M., Savoca A. C. and Tien C. F. *Polymer* 35, 23 (4970-4978), (1994).
- <sup>27</sup> Pace R. J., Datyner A., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 17, I (437-451); II (453-463); III (465-476); (1979).
- <sup>28</sup> Pace R. J., Datyner A., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 17, I (1675-1692); II (1693-1708); (1979).
- <sup>29</sup> Kloczkowski A., Mark J. E., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 27, 1663-1674, (1989).
- <sup>30</sup> Burkert U., Allinger N. L., *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington D. C. (1982).
- <sup>31</sup> Jacobson S. H., *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 5, pp. 724-732, (1994).
- <sup>32</sup> Heuchel M., Hofmann D., *Desalination*, 144, 67-72, (2002).
- <sup>33</sup> Chern R. T., Sheu F. R., Jia L., Stannett V. T. and Hopfenberg H. B., *Journal of Membrane Science*, 35, pp. 103, (1987).
- <sup>34</sup> McHattie J. S. Koros W. J., Paul D. R. *Polymer*, 32, pp. 840, (1991). 33, pp. 1701, (1992).
- <sup>35</sup> Hellums, M. W., Koros, W. J., Husk, G. R., Paul, D. R., *Journal of Membrane Science*, 46, 93 (1989).
- <sup>36</sup> Chern R. T., Koros W. J., Hopfenberg H. B., Stannett V. T., in *Material Science of Synthetic Membranes*, D. R. Lloyd Editor, American Chemical Society, (1985).
- <sup>37</sup> Van Amerongen G. J., *Rubber Chemical Technology*, 37, pp 1065, (1964).
- <sup>38</sup> Berens A. R., Hopfenberg H. B., *Journal of Membrane Science*, 10, pp. 283, (1982).
- <sup>39</sup> Chern R. T., Brown N. F. *Macromolecules*, 23, pp. 2370, (1990).
- <sup>40</sup> Koros, W. J., Fleming G. K. , *Journal of Membrane Science*, 83, pp.1, (1993).
- <sup>41</sup> Baker W. R. and Wijmans J. G., in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, London, (1994). Chapt. VIII; Paul, D. R., Yampol'skii, Y. P., Editors.
- 42
- Weast R. C., and Astle M. J., Editors, *The Handbook of Chemistry and Physics*, 63<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Cleveland (1982).
- <sup>43</sup> Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., Azevedo E. D., *Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibrium*, Prentice Hall (1986).
- <sup>44</sup> Van Amerongen G. J., *Journal of Polymer Science*, 5, pp. 307, (1950).
- <sup>45</sup> Koros, W. J., Hellums, M. W. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, pp. 724, (1989).
- <sup>46</sup> Pauly S. in *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> Edition, Brandrup J. Immergut E. H. Editors, Wiley, New York (1989).
- <sup>47</sup> Ghosal K., Chern R. T. , *Journal of Membrane Science*, 72, 91, (1992).
- <sup>48</sup> Stern S. A., Mauze G. R. and Frisch H. L., *Journal of Polymer Science, Physics Edition*, 21, pp. 1275 (1983).

- <sup>49</sup> Chern R. T. and Provan C. N. , *Macromolecules*, 24, 2203, (1991).
- <sup>50</sup> Cohen M. H., and Turnbull D. J., *Chemistry Physics*, 31,1164, (1959).
- <sup>51</sup> Dolittle A. K. J. *Journal of Applied Physics* 22, 1031, (1951).
- <sup>52</sup> Dolittle A. K. J. *Journal of Applied Physics* 22, 1471, (1951).
- <sup>53</sup> Van Krevelen D. W., *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier(1990).
- <sup>54</sup> Chern, R. T., Jia, L., Shimoda, S., Hopfenberg, H. B., *Journal of Membrane Science*, 48, pp. 333, (1990).
- <sup>55</sup> Sheu, F. R., Chern, R. T., Stannett, V. T., Hopfenberg, H. B., *Journal of Polymer Science, Physics Edition*, 26, pp. 883 (1988).
- <sup>56</sup> Jacobson, S. H., *Polymers for Advanced Technologies*, 5, pp724, (1994).
- <sup>57</sup> Muruganandam N. and Paul D. R., *Journal of Membrane Science*, 34, 185 (1987).
- <sup>58</sup> Kim, T.H., Koros, W. J., Husk, G. R., O'Brien, *Journal of Membrane Science*, 37,45 (1988).
- <sup>59</sup> Aitken, C. L., McHattie J. S., Paul, D. R., *Macromolecules*, 25, pp. 2910, (1992).
- <sup>60</sup> Barrer, R. M., Skirrow, G., *Journal of Polymer Science.*, 3, pp. 534, (1948).
- <sup>61</sup> Chan A. H., Paul, D. R., *Journal of Applied Polymer Science*, 24, pp. 1539, (1979).
- <sup>62</sup> Nakagawa T. in *Industrial Applications of Membranes for Gas Separation in Japan, Polymeric Gas Separation Membranes*, Paul, D. R., Yampol'skii, Y. P., Editors, , CRC Press, London, (1994). Chapt. IX.
- <sup>63</sup> Koros, W. J., Paul, D. R., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, pp. 1655 (1981).
- <sup>64</sup> Toi, K., Paul, D. R., *Macromolecules*, 15, pp. 1104, (1982).

# 3

---

## CORRELACIONES EMPÍRICAS PARA ESTIMAR LA PERMEABILIDAD.

---

### 3.1 Correlaciones empíricas entre Permeabilidad (P) y Volumen Libre ( $V_F$ ) en membranas poliméricas densas.

La separación de moléculas pequeñas a través de membranas poliméricas es un proceso muy importante en aplicaciones diversas, por ejemplo, separación y purificación, liberación controlada de sustancias (medicina y agricultura) y desarrollo de materiales de barrera en el empaque de medicamentos, alimentos y bebidas. De aquí la importancia (utilidad) de métodos simples para predecir, las estructuras que proporcionan las permeabilidades en el intervalo de interés para una aplicación específica.

En las últimas dos décadas se han publicado resultados experimentales sobre el transporte de gases en una gran variedad de polímeros; estos trabajos se han desarrollado para establecer los principios que rigen la relación entre la permeabilidad de un gas y la estructura del polímero que integra a la membrana. Así surge la necesidad de correlacionar cuantitativamente esta información, para tener una herramienta útil que guíe el desarrollo de nuevos y más eficientes materiales.

Los métodos de integración de efectos de grupo (contribuciones de grupo) parecen “idealmente” desarrollados para lograr el objetivo antes señalado y muchas de estas aproximaciones se han utilizado para correlacionar o predecir los coeficientes de permeabilidad de gases en los polímeros <sup>(1)</sup>.

En un intento por relacionar la naturaleza de los gases penetrantes con la estructura del polímero, Lee <sup>(2)</sup>, propuso un método para estimar la permeabilidad de un gas a través de una membrana, tomando como base el volumen libre específico del polímero y la teoría de la difusión, en la cual el volumen libre disponible, por unidad de masa, en una estructura polimérica, controla la velocidad de difusión del gas y por lo tanto su velocidad de permeación. Entre mas pequeño es el volumen libre específico, mas dificultad encontrará el gas para difundirse en el seno del polímero y mejor se desempeñará este como un material de barrera.

Salame <sup>(3)</sup> propuso el parámetro “Permachor”, para predecir la permeabilidad de gases como el O<sub>2</sub>, en membranas de polímero utilizadas como barreras en empaques. El parámetro Permachor se calcula a partir de los factores derivados empíricamente para cada grupo químico presente en la unidad estructural que se repite en la cadena polimérica.

Jia y Xu <sup>(4)</sup>, introdujeron un método para la predicción de la permeabilidad de gases a través de membranas de polímero, considerando además de la estructura química del mismo, la relación entre el volumen libre molar y la energía cohesiva molar ( $V_F / E_{coh}$ ). Establecieron que la permeación de moléculas pequeñas a través de membranas de polímero, depende en gran medida de la densidad del empacamiento en la estructura y del movimiento de los segmentos de la cadena del polímero, estimándose la primera mediante el volumen libre molar y la segunda mediante la energía cohesiva del material polimérico.

Park y Paul <sup>(5)</sup> desarrollaron un método que involucra la modificación empírica del esquema del volumen libre, el cual había sido usado con éxito anteriormente. El método sugerido tiene la ventaja de que no requiere un valor experimental de la densidad del polímero, sino que esta se predice; además se utiliza una estimación mas “fina” del volumen específico ocupado por cada gas en particular.

En los párrafos que siguientes se cita brevemente cada uno de los métodos antes mencionados, efectuando mas adelante un análisis de los mismos con objeto de seleccionar, el que mejor describa el transporte de masa en el proceso de separación de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub>, en membranas de poli(imida), utilizando para ello, datos experimentales obtenidos de la literatura.

### **3.1.1.- Método de Lee <sup>(2)</sup>**

Este método se basa en la teoría de la difusión, en la cual se postula que la velocidad de difusión depende básicamente del número y distribución de tamaño de los espacios vacíos disponibles para el transporte de gases en el seno del material. Cabe mencionar que estas variables son difíciles de determinar con precisión. Una medida adecuada del espacio vacío disponible es el término de volumen libre, de lo cual se infiere que cuando una molécula de gas es comparable en tamaño con los espacios libres disponibles en el material, su difusión se ve restringida. Por otro lado, si la molécula del gas es más pequeña que el volumen libre promedio estadístico (a una temperatura de difusión específica), esta se difundirá a través del material con facilidad, resultando en una constante de difusión elevada.

La permeabilidad, P, esta relacionada con el coeficiente de difusión, D, mediante  $P = DS$ , donde S es el coeficiente de solubilidad. Podemos suponer que P dependerá del volumen libre del mismo modo como lo hace D. Esta suposición se cumple, ya que S es relativamente poco sensible a los cambios de la estructura molecular, cuando se le compara con D. La variación del coeficiente de difusión con la estructura, en la mayoría de los polímeros, cubre alrededor de seis órdenes de magnitud, mientras que el cambio de la solubilidad del gas varía solamente en dos órdenes de magnitud, (ver Fig. 2.4).

Así, resulta razonable que la permeabilidad cambie o dependa del volumen libre, similarmente al coeficiente de difusión D.

El volumen libre específico, ( SFV [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] ), es aquel disponible por unidad de masa. Es el parámetro físico que controla la permeabilidad de un gas. Se define como:

$$SFV = \frac{V_F}{M} \quad (3.1)$$

Donde:

$V_F$  es el volumen libre molar de un polímero amorfo, [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ].

M es el peso molecular de la unidad estructural que se repite, [ $\text{g/mol}$ ]

SFV esta definido por unidad de peso para un polímero amorfo, de manera que permite comparar las diferentes estructuras moleculares bajo la misma base, eliminando los efectos de cristalinidad.

El volumen libre,  $V_F$ , se calcula como:

$$V_F = V_T - V_{0^\circ K} \quad (3.2)$$

Donde:

$V_T$  es el volumen molar de un polímero amorfo a T °K.

$V_{0^\circ K}$  es el volumen molar en condiciones de temperatura al cero absoluto.

El volumen libre en este procedimiento se estima a 25° C, (298° K). A esta temperatura, el polímero puede ser vítreo, en cuyo caso  $V_T$  se transforma en  $V_{gT}$ . Del mismo modo,  $V_{rT}$ , corresponde al volumen molar de un polímero viscoelástico. Para muchos polímeros el dato de volumen libre no esta disponible, por lo que éste debe estimarse mediante integración de efectos de grupo, como se indica en las ecuaciones (3.3) y (3.4).

$$V_{gT} = \sum_i V_{gi}(T) \quad (3.3)$$

$$V_{rT} = \sum_i V_{ri}(T) \quad (3.4)$$

Donde:

$V_{gT}$  es el volumen molar del polímero vítreo a  $T$  ° K.

$V_{rT}$  es el volumen molar del polímero viscoelástico a  $T$  ° K.

Sin embargo, los valores experimentales son preferidos sobre aquellos calculados mediante las ecuaciones (3.3) y (3.4). En las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7 de la publicación de VanKrevelen se enlistan los volúmenes molares experimentales de varios polímeros <sup>(1)</sup>. Las contribuciones individuales de grupo para la estimación del volumen molar  $V_T$ , mediante las ecs. (3.3 y 3.4), están reportadas en la Tabla 4.9 de la misma publicación. Esta se reproduce en el Apéndice 1, como Tabla 1-A.1.

$V_{0^\circ K}$ , es el volumen molar en condiciones de temperatura al cero absoluto, el cual se obtiene a partir de la aproximación de Bondi <sup>(6)</sup> :

$$V_{0^\circ K} = 1.3 \sum_k (V_w)_k \quad (3.5)$$

Donde:

$V_w$  corresponde al volumen de van der Waals.

En la Tabla 2-A.1 <sup>(1)</sup> del Apéndice 1, se reportan los valores correspondientes a cada grupo presente en la estructura del polímero.

El volumen molar en el cero absoluto corresponde al volumen molar de la fase condensada más estable a 0° K y constituye una base conveniente, a partir de la cual se puede medir el volumen libre. La diferencia entre el volumen molar del polímero y su volumen molar en el cero absoluto, representa el volumen libre potencialmente disponible para la difusión de un gas en el seno del material.

La teoría de Fujita <sup>(7)</sup> define el término de movilidad ( $Mp$ ) como:

$$Mp = A \exp\left(-\frac{B}{SFV}\right) \quad (3.6)$$

Donde A y B son constantes independientes de la concentración del penetrante y de la temperatura;  $Mp$  es la movilidad del penetrante, relativa al volumen libre (espacio disponible) en el polímero.

$Mp$  esta relacionada a la permeabilidad , P, de un gas a través de la expresión:

$$P = DS = SRTMp = SRTA \exp\left(-\frac{B}{SFV}\right) \quad (3.7)$$

Donde:

S, es el coeficiente de solubilidad; D, es el coeficiente de difusión.

$D = RTM_I$ , en la que: R, es la constante universal de los gases; T, es la temperatura absoluta.

de donde:

$$\log P = \log S + \log AR + \log T - \frac{B}{SFV} \quad (3.8)$$

$$A' = \log S + \log AR + \log T \quad (3.8.a)$$

$$\log P = A' - \frac{B}{SFV} \quad (3.9)$$

A una temperatura T (° K), log P es proporcional a (-1/SFV), siempre que el coeficiente de solubilidad S, sea pequeño con respecto a D y no dependa del volumen libre específico SFV. Si lo anterior se cumple, un gráfico de log P contra (1/SFV) debe ser lineal en la mayoría de los polímeros; entonces la permeabilidad de un gas se puede predecir de acuerdo a la ecuación (3.9), a partir de su volumen libre específico, el cual cambia con la estructura molecular. Para un polímero dado, el volumen libre específico (SFV) es función del volumen libre (V<sub>F</sub>) y del peso molecular (M), de acuerdo con la ecuación (3.1).

### 3.1.2.- Método de Salame

Salame<sup>(3)</sup> propuso una correlación puramente empírica entre la permeabilidad de un gas y la estructura del material polimérico, introduciendo el parámetro “Permachor” (π), que retoma la idea de que las unidades estructurales de una cadena polimérica (o una molécula en si), pueden separarse en elementos discretos, asignando valores numéricos con el propósito de predecir una propiedad química o física en particular, en este caso, la permeabilidad.

El procedimiento conocido como método *Permachor* estima el valor de π, parámetro “Permachor”, asignando valores individuales π<sub>i</sub> a cada unidad estructural de polímero, de acuerdo con la expresión:

$$\pi = \left( \sum \pi_i / n \right) \quad (3.10)$$

En la que:

π<sub>i</sub> = valores individuales de cada una de las unidades estructurales y grupos laterales en la cadena polimérica.

n = número de veces que la unidad o grupo, se repite en la cadena.

La estimación de π es simple, si son conocidos los valores de π<sub>i</sub> que se encuentran reportados en la publicación de Salame,<sup>(3)</sup> y que se incluyen en las Tablas 3-A.1 y 4-A.1 del Apéndice 1, los cuales corresponden a polímeros amorfos (no cristalinos), así como a polímeros sin orientación preferencial.

Para tomar en consideración los efectos debidos a la cristalinidad, Salame<sup>(3)</sup> propuso la siguiente expresión:

$$\pi = \pi_a - 18 \ln a \quad (3.11)$$

Donde:  $\pi_a$  = *Permachor* amorfo, calculado con los valores reportados en el Apéndice 1, Tabla 3-A.1, para unidades estructurales integrantes de la cadena principal y Tabla 4-A.1, para grupos laterales <sup>(3)</sup>.

$a$  = fracción amorfa (en volumen), presente en el polímero

El parámetro *Permachor*  $\pi$ , corresponde a la cuantificación de las fuerzas que intervienen en el transporte de masa a través del polímero. Salame correlaciona a  $\pi$  con la permeabilidad P, de acuerdo con los siguientes argumentos:

La expresión fundamental que nos permite estimar la permeabilidad de un gas que no interacciona, o que interacciona muy poco con el polímero a través del cual se difunde, de acuerdo con la ecuación (3.7), es:  $P=DS$ , en donde el coeficiente de difusión D y el coeficiente de solubilidad S se expresan respectivamente, como:

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{E}{RT} \right] \quad (3.12)$$

$$S = S_0 \exp \left[ -\frac{\Delta H_s}{RT} \right] \quad (3.13)$$

De manera que al estimar P, se trata de correlacionar  $D_0$ ,  $S_0$ , E y  $\Delta H_s$ ; definidos como:

$$D_0 = A^* \lambda^2 e^{B^*E} \quad (3.14)$$

$$E = \omega \lambda^2 + U\pi \quad (3.15)$$

$$S_0 = \gamma e^{-\beta \pi - 0.013 \epsilon / \kappa} \quad (3.16)$$

$$\Delta H_s = \Delta H_0 - 26.5(\epsilon / \kappa) \quad (3.17)$$

Donde:

$A^* = 1.3 \times 10^{-7}$  (para polimeros viscoelásticos);  $A^* = 1.3 \times 10^{-6}$  (polimeros vítreos), [ $\text{cm}^2/\text{s} \text{ \AA}^2$ ].

$B^* = 1.1 \times 10^{-3}$  (polimeros viscoelásticos);  $B^* = 7 \times 10^{-4}$  (polimeros vítreos), [mol/cal].

$\lambda = 26$  (polimeros viscoelásticos);  $\lambda = 15$  (polimeros vítreos), longitud promedio del salto difusivo, [ $\text{ \AA}$ ]. = Trayectoria Libre Media.

$\gamma = 6.8 \times 10^{-3}$  (polimeros viscoelásticos);  $\gamma = 4.2 \times 10^{-4}$  (polimeros vítreos), [cc/cc-cmHg].

$\beta = 0.030$  [cc/cal].

$\pi$ . es el parámetro *Permachor* para el polímero [cal/cc].

$\omega = 500$  (polimeros viscoelásticos);  $\omega = 460$  (polimeros vítreos), [cal/(mol · Å<sup>2</sup>)].

$v$  = volumen necesario para la difusión. ( para un cilindro =  $[(3.14/4)d^2\lambda N(1 \times 10^{-24})] = 0.473 \lambda d^2$  [cc/mol].

$d$  = diámetro de colisión de la molécula de gas [Å].

$N$  = número de Avogadro =  $6.0228 \times 10^{23}$  [mol<sup>-1</sup>].

$\Delta H_b = 3,100$  ( para polimeros viscoelásticos);  $\Delta H_b = 900$  (polimeros vítreos), [cal/mol].

$(\epsilon/\kappa)$  = Potencial o Temperatura de Lennard-Jones del gas permeante.

Como puede verse, a partir de las ecuaciones (3.12), (3.14) y (3.15), el coeficiente de difusión es función de la longitud promedio del salto difusivo [ $\lambda$ ], del diámetro de la molécula de gas [ $d$ ], del volumen necesario para la difusión [ $v$ ] y de las fuerzas que actúan contra la difusión [ $\pi$ ]. Por otro lado, las ecuaciones (3.13), (3.16) y (3.17), muestran que el coeficiente de solubilidad es una función de la temperatura de Lennard-Jones del gas  $(\epsilon/\kappa)$ , así como del valor del parámetro  $\pi$ , para el polímero. Como ya se mencionó en la sección 2.3,  $D$  y  $S$ , dependen no solamente del tamaño de la molécula del gas permeante, sino también de las fuerzas que mantienen juntas las cadenas del polímero. Entre más fuertes son estas últimas, más difícil será para el gas pasar a través de los espacios vacíos y difundirse.

Para estimar la difusión de un gas lo que se necesita es el diámetro molecular, luego estimar su solubilidad, o sea conocer su habilidad para condensarse o disolverse en el polímero, lo cual se refleja en su punto de ebullición o en su temperatura de Lennard-Jones; y conocer el volumen libre disponible entre las cadenas que conforman el material de la membrana.

Sustituyendo las ecuaciones (3.12) y (3.13) en la ecuación (3.7) y haciendo uso de las expresiones (3.14) a (3.17), obtenemos:

$$P = DS \quad (3.7)$$

$$P = A * \lambda^2 \gamma (\exp) \left[ B' E - (E/RT) - \beta \pi - 0.013 (\epsilon/\kappa) - \frac{\Delta H_0 - 26.5 (\epsilon/\kappa)}{RT} \right] \quad (3.18)$$

Si se define:

$$A \equiv A * \lambda^2 \gamma (\exp) \left[ -(1/RT - B') \omega d^2 + \frac{26.5 (\epsilon/\kappa) - \Delta H_0}{RT} - 0.013 (\epsilon/\kappa) \right] \quad (3.19)$$

$$s \equiv (1/RT - B') \omega + \beta \quad (3.20)$$

Entonces  $P$  se puede expresar como:

$$P = A \exp(\epsilon s \tau) \quad (3.21)$$

en su forma logarítmica corresponde a:

$$\text{Log}P = \text{Log}A - s\pi \quad (3.22)$$

que corresponde a la expresión predictiva fundamental, que relaciona la permeabilidad P, con el parámetro *Permachor* ( $\pi$ ).

Este método también considera una corrección debida a la orientación de las cadenas, que afecta a la permeabilidad, disminuyéndola, debido al aumento de la tortuosidad causada por el alineamiento de los cristalitos. Para estimar esta reducción se considera que:

$$P = (A/\tau_0) \exp(-s\pi) \quad (3.23)$$

Donde:

$$\tau_0 \cong \frac{1.13}{\sqrt{a}} \quad (3.23.a)$$

$\tau_0$  = tortuosidad originada por la orientación de los cristalitos  
 $a$  = fracción amorfa (en volumen), presente en el polímero.

La ecuación (3.22) puede también expresarse como: <sup>(4)</sup>

$$\text{Log} P = a_4 + b_4 \text{Log} \left( \frac{V_F}{E_{coh}} \right) \quad (3.24)$$

Donde:

$V_F$  es el volumen libre molar del polímero, [cm<sup>3</sup>/mol], calculado de acuerdo con la ecuación (3.2)

$a_4$  y  $b_4$  son constantes;  $a_4 = \text{Log} A + 141 s$ ;  $b_4 = 57 s$

$E_{coh}$  = Energía Cohesiva [cal/mol]

### 3.1.3.- Método de Jia y Xu

Jia y Xu <sup>(4)</sup> modificaron la correlación puramente empírica (ec. 3.22) propuesta por Salame, entre la permeabilidad de un gas y la estructura del material polimérico, incluyendo dos propiedades fundamentales del polímero; la energía cohesiva ( $E_{coh}$ ) y el volumen libre ( $V_F$ ), omitiendo factores tales como la cristalinidad y la orientación, sin importar que los materiales fueran vítreos o amorfos, con el propósito de simplificar la selección de materiales para la

preparación de membranas. Los parámetros considerados pueden ser fácilmente obtenidos, mediante la integración de efectos de grupo.

La metodología tiene su fundamento en las ecuaciones (3.12) y (3.13)

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{E_d}{RT} \right] \quad (3.12)$$

$$S = S_0 \exp \left[ -\frac{\Delta H_s}{RT} \right] \quad (3.13)$$

Donde:  $E_d$  es la energía de activación en el proceso de difusión,  $\Delta H_s$  es el calor de disolución, el cual puede expresarse en función del calor molar de condensación  $\Delta H_{cond}$ , y del calor molar parcial de mezclado  $\Delta H_1$  de acuerdo con:

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_1 \quad (3.24)$$

El valor de  $\Delta H_1$  se puede conocer a partir de la densidad de energía cohesiva (CED) del penetrante y del polímero, por medio de la ecuación de Hildebran <sup>(8, 9)</sup>:

$$\Delta H_1 \approx \Delta E_1 = v_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2 \quad (3.25)$$

En la que:  $v_1$  = volumen molar parcial del penetrante, [cm<sup>3</sup>/mol].

$\phi_2$  = fracción volumen de polímero en la mezcla.

$\delta_1$  y  $\delta_2$  son los parámetros de solubilidad del penetrante y del polímero respectivamente,

los que pueden obtenerse a partir de: <sup>(8, 9)</sup>  $CED = \delta^2 = \frac{\Delta E_v}{V}$  donde,  $\delta^2$  = Densidad de energía cohesiva, [cal/cm<sup>3</sup>];  $\Delta E_v$  = Energía de vaporización, [cal/mol];  $V$  = Volumen molar [cm<sup>3</sup>/mol].

Para los gases por encima de su punto crítico, a temperatura ambiente, el valor hipotético de  $\Delta H_{cond}$  puede ser muy pequeño, por lo que el valor de  $\Delta H_s$  dependerá solamente de  $\Delta H_1$ . La utilización de la ecuación de Flory-Huggins <sup>(8, 9, 10)</sup> da lugar a una expresión para el coeficiente de solubilidad:

$$S = f_{v2} / \left[ f_{v1} p_1^0 \exp(1 + \chi_1) \right] \quad (3.26)$$

Donde:  $p_1^0$  es la presión de vapor del penetrante.

$\chi_1$  es el parámetro de interacción de Flory.

$f_{v1}$  y  $f_{v2}$ , corresponden a la fracción del volumen libre del penetrante y del polímero respectivamente.

Meares <sup>(11)</sup> derivó la expresión siguiente para  $E_d$ , (energía de activación para el proceso de difusión):

$$E_d = \left(\frac{1}{4}\right) \pi d^2 N \lambda (CED) \quad (3.27)$$

En la que  $d$  corresponde al diámetro de colisión de la molécula del penetrante;  $N$  es el número de Avogadro ( $6.0228 \times 10^{23}$  [mol<sup>-1</sup>]);  $\lambda$  corresponde a la longitud promedio del salto difusivo y CED es la densidad de energía cohesiva.

A partir de una expresión similar a la ecuación de Doolittle <sup>(4)</sup>, el coeficiente de difusión puede expresarse como:

$$D = RT A_d \exp\left(\frac{-B_d}{f_v}\right) \quad (3.28)$$

en la que  $A_d$ , es un parámetro que depende del tamaño y forma de la molécula del gas penetrante;  $B_d$ , es un parámetro que caracteriza la "eficiencia" del uso del espacio libre disponible, representado por  $f_v$ , en el proceso de difusión;  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura.

Es claro a partir de la observación de las ecuaciones (3.12), (3.13) y (3.24 a 3.28), que tanto los procesos de difusión como de disolución y por lo tanto de permeación de una molécula de gas a través de membranas de polímero, son predominantemente dependientes del volumen libre ( $V_F$ ) y de la energía cohesiva ( $E_{coh}$ ).

El término de volumen libre ( $V_F$ ) puede considerarse como una medida de la densidad de empaquetamiento de las cadenas, o que tan próximas están las mismas en la estructura del polímero. El término de energía cohesiva ( $E_{coh}$ ) puede considerarse como una medida de la interacción entre las cadenas del polímero y principalmente determina la habilidad de movimiento de los segmentos de cadena que conforman al material. Entre mas grande el término de volumen libre ( $V_F$ ), o mas pequeño el término de energía cohesiva ( $E_{coh}$ ), mayor será la permeabilidad ( $P$ ).

En virtud de que no existe una relación teórica entre la permeabilidad, el volumen libre y la energía cohesiva, Jia y Xu, <sup>(4)</sup> propusieron una relación lineal entre  $\log P$  y ( $V_F/E_{coh}$ ), la cual fue evaluada para 60 diferentes polímeros, obteniéndose un buen ajuste lineal.

La ecuación propuesta es:

$$\text{Log}P = a_1 + b_1(V_F/E_{coh}) \quad (3.29)$$

donde  $a_1$  y  $b_1$  son constantes para un gas, (penetrante) con valores independientes a cada penetrante.

$V_F$  corresponde al volumen libre molar y se define con la ecuación (3.2), mencionada anteriormente:

$$V_F = V_T - V_{0^\circ K} \quad (3.2)$$

Donde, como ya se mencionó antes:

$V_T$  es el volumen molar de un polímero a T °K (usualmente a 298 °K).

$V_{0^\circ K}$  es el volumen molar en el cero absoluto.

Una buena aproximación para  $V_{0^\circ K}$  es expresada mediante la ecuación de Bondi (3.5) <sup>(1, 6)</sup>.

$$V_{0^\circ K} = 1.3 \sum_k (V_w)_k \quad (3.5)$$

$V_w$  es el volumen de van der Waals. La Tabla 4.2 de la publicación de VanKrevelen <sup>(1)</sup> reporta los valores correspondientes a cada grupo presente en la estructura del polímero; estos valores se reproducen en el Apéndice 1, Tabla 2-A.1.

Si no se cuenta con datos experimentales de  $V_T$ , son adecuados los valores de  $V_g$  y  $V_r$  estimados a partir de las ecuaciones (3.3), (3.4) y los datos de la Tabla 1-A.1 (integración de efectos de grupo).

### 3.1.4.- Método de Park y Paul <sup>(5)</sup>

En un intento por mejorar y predecir la selectividad y permeabilidad de los materiales poliméricos utilizados en la preparación de membranas, en los últimos veinticinco años se han desarrollado distintas metodologías, la mayoría empíricas. Estas pueden utilizarse como herramientas de predicción para la selección de estructuras convenientes a cada proceso de separación o purificación en particular. Desde su inicio las membranas de polímero han recibido una enorme atención como alternativas para la purificación y separación de gases, debido a que los materiales poliméricos que se emplean en su preparación poseen una excelente estabilidad química y física, además de que el proceso de separación

mediante membranas implica un bajo consumo de energía, comparado con los sistemas utilizados tradicionalmente.

Park y Paul <sup>(5)</sup>, reportaron el desarrollo de un método para predecir la permeabilidad de gases (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y He) a través de polímeros vítreos de cadena rígida, haciendo uso del concepto de volumen libre, basándose en datos de volumen específico y coeficientes de permeabilidad experimental de los polímeros. Evaluaron varios factores empíricos por integración de efectos de grupo, sin necesidad de contar con datos sobre la densidad del polímero.

El coeficiente de permeabilidad P, como ya se mencionó antes comprende dos factores, uno cinético y otro termodinámico, factores que dependen de diferentes aspectos del par “gas penetrante/polímero”. El coeficiente de permeabilidad se define como:

$$P = DS \quad (3.7)$$

Sin embargo, para un gas determinado el coeficiente de difusión (D) de un polímero a otro, varía en mayor grado, que como lo hace el coeficiente de solubilidad (S).

El coeficiente de difusión, como ya se mencionó en el Capítulo 2, depende de muchas variables (sección 2.3), entre ellas, el volumen libre del polímero, variable que se cuenta entre las más importantes. Como los coeficientes de solubilidad también dependen de este parámetro (sección 2.3.6), no sorprende que la permeabilidad para un gas, correlacione razonablemente bien, con el volumen libre. Existe un consenso de varios grupos de investigación que han comprobado la utilidad de la siguiente expresión:

$$P = A \exp(-B / FFV) \quad (3.30)$$

Donde A y B son constantes para un gas particular.

En el cálculo de la fracción de volumen libre (FFV) tal como se define en la ecuación (3.31):

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (3.31)$$

Donde:

$V$  =Volumen específico del polímero, se calcula a partir de valores de densidad del mismo.

$V_0$  =Volumen ocupado, se calcula de la correlación:  $V_0 = 1.3 \sum V_w$ , en la que:

$V_w$  =Volumen de van der Waals, el cual se estima usando el método de Bondi de integración de efectos de grupo. <sup>(1,6)</sup> (Tabla 2-A.1)

Para estimar el volumen específico del polímero  $V$ , expresado como volumen por unidad de masa o moles de unidad que se repite; tradicionalmente se utilizan mediciones experimentales de la densidad del polímero, a la temperatura de interés. El término  $V_0$ , representa el volumen ocupado por las cadenas de polímero. Este se obtiene mediante el método de integración de efectos de grupo (contribuciones de grupo) propuesto por Bondi. <sup>(6)</sup> donde el volumen ocupado se estima a partir de los volúmenes de van der Waals,  $(V_w)_k$ , de los grupos que componen la estructura del polímero, mediante la expresión siguiente:

$$V_{\sigma K} = 1.3 \sum_k (V_w)_k \quad (3.5)$$

$k$  es el número total de grupos en los que se divide la unidad estructural que se repite.

La consideración más importante del método de Bondi es que incluye un valor universal único, aplicable para todos los grupos y estructuras; el factor 1.3 que proviene de la estimación de las densidades de empacamiento de cristales moleculares en el cero absoluto, considerando el hecho de que este volumen es mayor que el volumen molecular.

Utilizando este esquema se han construido gráficos de  $\log P$  contra  $1/FFV$  para varios gases en una amplia variedad de polímeros. Observándose <sup>(5)</sup> que cuando esta correlación se limita a una familia específica, por ejemplo: polisulfonas, poliarilatos o poliésteres, se obtiene un ajuste razonable, mientras que si la correlación se amplía a varios tipos de polímeros se obtiene una mayor dispersión en el ajuste, lo cual puede atribuirse a causas diversas, entre ellas:

- El concepto de volumen libre no incluye a todos los factores que pueden afectar la permeabilidad.
- Pueden existir errores en los valores disponibles en la literatura de  $(V_w)_k$ .
- El factor 1.3, del método de Bondi puede corresponder a una aproximación "gruesa" del grado de empacamiento de las cadenas en el polímero.

El método de Park y Paul <sup>(5)</sup> pretende resolver estas dificultades proponiendo una nueva correlación que genere predicciones más acertadas de la permeabilidad.

En el desarrollo de la nueva correlación, tomando como punto de partida las consideraciones anteriores y en términos meramente empíricos, el nuevo modelo considera la forma de las ecuaciones (3.30) y (3.31). Sin embargo se establece que la Fracción de Volumen Libre efectivo ( $FFV$ ) no es la misma para todos los

gases en un polímero dado, ecuación (3.32) y el volumen ocupado por las cadenas de polímero ( $V_0$ ), se expresa de acuerdo con la ecuación (3.33).

$$(FFV)_n = \frac{|V - (V_0)_n|}{V} \quad (3.32)$$

$$(V_0)_n = \sum_{k=1}^k \gamma_{nk} (V_w)_k \quad (3.33)$$

$\gamma_{nk}$  representa un conjunto de factores empíricos por determinarse, los que dependen del gas ( $n$ ) y del grupo ( $k$ ). Se sigue conservando  $(V_w)_k$  como los volúmenes de van der Waals para el grupo  $k$ , los cuales están reportados en las tablas de van Krevelen. <sup>(1)</sup> (Ver Apéndice 1, Tabla 2-A.1).

La apreciación de FFV diferente para un polímero dado, en el caso de cada gas individual, es una consecuencia lógica si se considera que el tamaño y la estructura de la molécula del gas particular puede influir en la cantidad de espacio que esta molécula puede requerir para difundirse en el seno del polímero.

Un problema con el esquema del volumen libre comúnmente utilizado, es que se requiere del conocimiento de la densidad del polímero para obtener el volumen específico del mismo ( $V$ ) a partir de las ecuaciones (3.31) y (3.32); esta información no siempre está disponible y previniendo lo anterior, el método propone un esquema de predicción para la densidad o para el volumen específico del polímero ( $V$ ), utilizando los métodos ya conocidos de integración de efectos de grupo. Por ejemplo, van Krevelen <sup>(12)</sup> sugiere utilizar la expresión:

$$V = \beta \sum_{k=1}^k (V_w)_k \quad (3.34)$$

$\beta = 1.55$  a  $25^\circ\text{C}$  para polímeros vítreos, sin embargo el método considera que es posible obtener una mejor aproximación si se permite que  $\beta$  sea dependiente del tipo de grupo ( $k$ ), lo anterior resuelve cualquier problema con los errores en los valores de  $(V_w)_k$  de modo que se utiliza la modificación siguiente:

$$V = \sum_{k=1}^k \beta_k (V_w)_k \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) corresponde a una correlación para  $V$  (el volumen específico del polímero) en el caso de polímeros vítreos, que son los que interesan, en la preparación de membranas para la separación de gases.

Park y Paul <sup>(5)</sup>, incluyen en su publicación, un listado de valores para  $V_w$  (volumen de van der Waals) para cada grupo, correspondientes a aquellos reportados por van Krevelen, <sup>(1, 11)</sup> así como valores de  $\beta_k$  y  $\gamma_{nk}$  necesarios para este análisis.

En el Apéndice 1, Tabla 5-A.1 se listan los valores para  $V_w$  (volumen de van der Waals),  $\beta_k$  y  $\gamma_{nk}$  del método de Park y Paul, para la estimación de la permeabilidad de gases en los polímeros.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Van Krevelen D. W., Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier(1990).
- <sup>2</sup> Lee, W. M. Selection of Barrier Materials from Molecular Structure. Polymer Engineering and Science, 20, 65-69, (1980).
- <sup>3</sup> Salame M., Polymer Engineering and Science, 26, 22, 1543-1546, Dec. (1986).
- <sup>4</sup> Jia L., Xu J., Polymer Journal, 23, 5, 417-425, (1991).
- <sup>5</sup> Park Y., Paul D. R., Journal of Membrane Science, 125, (1997), 23-39
- <sup>6</sup> Bondi A., Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, (1968).
- <sup>7</sup> Crank J. , Park G. S., Difusión in Polymers, Academic Press, London and New York, pp. 99 (1968).
- <sup>8</sup> Cecopieri-Gómez Martha L., M. S. Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Fac. Química, Cálculo Teórico y Experimental del Parámetro de Solubilidad en los Polímeros, (1998).
- <sup>9</sup> Cecopieri-Gomez, Martha L., Palacios-Alquisira, J., Revista de la Sociedad Química de México., (2001), Vol. 45, 2, 82-88.
- <sup>10</sup> Cecopieri-Gómez Martha L. Palacios-Alquisira Joaquín., Journal of Brazilian Chemical Society, Vol 16, No. 3 A, pp. 426-433, (2005); Journal of Mexican Chemical Society Vol. 46 No. 2, pp. 188-195, (2005).
- <sup>11</sup> Meares P., Journal of American Chemical Society 76, 3415, (1954).
- <sup>12</sup> Van Krevelen W., Properties of Polymers: 3<sup>rd</sup> Edition, pp. 72-76, Elsevier, Amsterdam, (1990).

# 4

---

## LÍMITE TEÓRICO DE SEPARACIÓN

---

En las dos últimas décadas las poli(imidas) han llamado mucho la atención como materiales para la preparación de membranas, principalmente debido a su gran estabilidad térmica, resistencia (química y mecánica) y a su sorprendente selectividad en la separación de mezclas binarias de gases como  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , entre otras; esto las ha colocado como materiales promisorios para aplicaciones diversas. Sin embargo, las propiedades de estos materiales aún no han sido totalmente caracterizadas y por lo mismo, son parcialmente explotadas, lo que implica que existen oportunidades para la aplicación en varios campos como son: recuperación de  $\text{H}_2$  de mezclas gaseosas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e hidrocarburos (procesos petroquímicos); purificación de gas natural; enriquecimiento de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  del aire; separaciones de gases ácidos, recuperación de gases de purga en el proceso de obtención del amoníaco, etc., <sup>(1, 2, 3, 4, 5)</sup>

Los criterios para la selección de una poli(imida) en particular, como material específico para una aplicación comercial, son diversos y complejos. Además de sus propiedades térmicas y mecánicas se consideran otros factores, tales como la reproducibilidad de manufactura, la tolerancia a ciertos ambientes contaminantes y factores económicos, sin omitir la velocidad de permeación y la selectividad, que continúan siendo las características más importantes. <sup>(6)</sup>

El límite teórico de desempeño de los polímeros vítreos en los gráficos de permeabilidad vs. selectividad puede utilizarse para modelar separaciones de mezclas binarias de gases permanentes, así como para explicar los resultados experimentales y correlacionarlos con la micro-estructura del material utilizado como membrana, lo cual constituye una herramienta importante de predicción, para la evaluación de la efectividad de los materiales poliméricos en la separación de gases con importancia comercial.

### 4.1 MEZCLAS BINARIAS DE GASES LIGEROS.

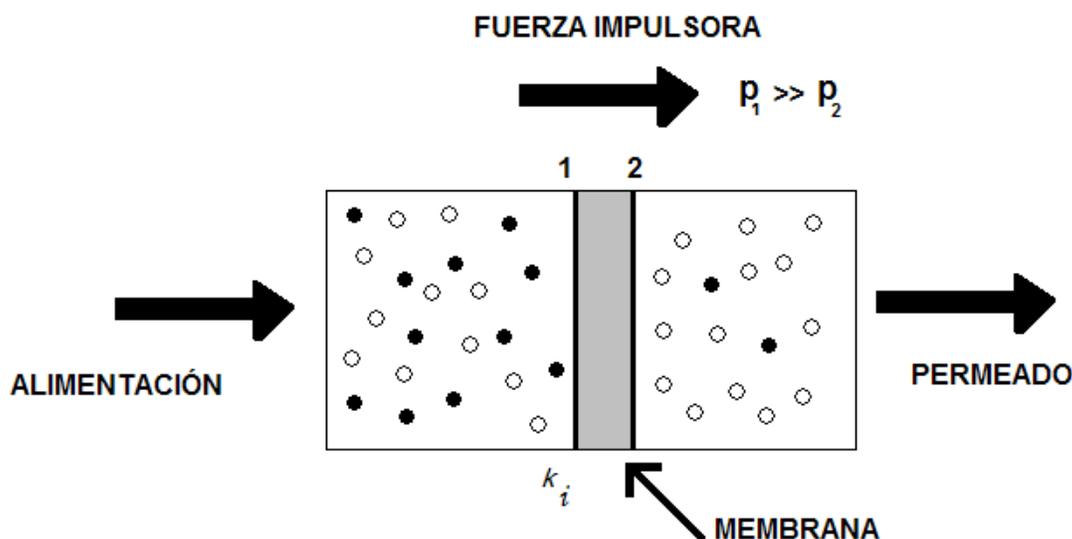
La permeabilidad es el parámetro comúnmente utilizado para describir el transporte de masa a través de una membrana de espesor  $\ell$  (cm), a través de la cual se aplica una fuerza impulsora en términos de presión, i. e.  $\Delta DF$  (cm Hg),

---

$$P_i = \frac{\text{Flujo de } i}{\Delta DF / \ell} \quad (4.1)$$

Donde:

La permeabilidad  $P_i$  se expresa en unidades de  $(\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm} / [\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}])$  y el flujo del componente “ $i$ ” se representa usualmente en términos de  $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2.\text{s}]$ .  $\Delta DF$  se refiere a la diferencia de presión parcial de un componente, por ejemplo la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en las caras de entrada y salida de la membrana, puntos  $k_i$  “1” y “2” respectivamente. (Ver Fig. 4.1)



**Figura 4.1.-** Representación esquemática del proceso de separación mediante membranas.

La habilidad de la membrana para lograr la separación de un componente “ $i$ ” vs., “ $j$ ” e.g.  $\text{CO}_2$  de  $\text{CH}_4$ , se conoce como el factor de separación o selectividad,  $\alpha_{ij}$ . Esta es igual a la relación de las fracciones molares  $(y_{k,i})/(y_{k,j})$  de los componentes “ $i$ ” y “ $j$ ” en el punto “ $k$ ” = 2, a la salida de la membrana (zona de baja presión), respecto a las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el punto “ $k$ ” = 1 a la entrada o zona de alta presión; esto es:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_{2i}/y_{2j}}{y_{1i}/y_{1j}} \quad (4.2)$$

Cuando la presión efectiva a la salida de la membrana es despreciable, con respecto a la presión efectiva de entrada, la selectividad del componente “ $i$ ” vs. “ $j$ ”,  $\alpha_{ij}$ , puede aproximarse como la relación entre los coeficientes de

permeabilidad de ambos componentes puros, siendo “i” el componente mas permeable y “j” el menos permeable.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (4.3)$$

En el caso de una membrana perfecta (sin defectos) la selectividad es independiente del espesor y depende únicamente de las propiedades del material a condiciones específicas, de modo que para un espesor dado, el flujo resultante, (i. e. productividad) es únicamente función de la permeabilidad efectiva de la capa selectiva. Así, las permeabilidades de ambos componentes, (el permeado y el retenido) son de gran importancia para la determinación de la efectividad de una membrana. La productividad es función de las propiedades del material y del espesor de la barrera, de manera tal que a menor espesor, mayor productividad. <sup>(7)</sup>

El transporte de gases en membranas de polímero densas y no porosas, obedece el mecanismo de solución-difusión, que consta de tres etapas: en la primera, la mezcla gaseosa se disuelve en la zona de alta presión (cara de entrada), en la segunda, los penetrantes se difunden a través de la membrana y en la tercera etapa, los penetrantes se desorben en la zona de baja presión (cara de salida).

La segunda de estas etapas corresponde al proceso que controla la velocidad de separación el cual consiste en la creación de espacios de tamaño suficiente en la matriz del polímero, para acomodar las moléculas de los penetrantes los cuales son transportados mediante movimientos de vibración de los segmentos que integran el polímero hasta la zona de baja presión, impulsados por un gradiente de presión o concentración.

Basados en este mecanismo, el coeficiente de permeabilidad respecto a uno de los componentes de la mezcla esta dado por la ecuación (4.4).

$$P_A = S_A D_A \quad (4.4)$$

Donde  $S_A$  y  $D_A$  corresponden a los coeficientes de solubilidad y difusión respectivamente.

El factor de separación ideal o selectividad de un polímero dado para un gas A respecto a un gas B, se describe de acuerdo a las ecuaciones (4.3) y (4.4):

$$\alpha_{A/B} = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} \quad (4.5)$$

A temperaturas alejadas de las temperaturas de transición del polímero (transición vítrea,  $T_g$ , punto de fusión,  $T_m$ , etc.), la ecuación de Arrhenius se cumple, ya que la difusión de moléculas pequeñas corresponde a un proceso activado: <sup>(8)</sup>

$$D_A = D_{0A} \exp\left(-\frac{E_{DA}}{RT}\right) \quad (4.6)$$

Donde  $D_{0A}$  corresponde al factor pre-exponencial,  $E_{DA}$  a la energía de activación a la difusión,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

Barrer y van Amerongen <sup>(9, 10)</sup> propusieron una correlación lineal entre el factor pre-exponencial y la energía de activación a la difusión:

$$\ln D_{0A} = a \frac{E_{DA}}{RT} - b \quad (4.7)$$

$a$  y  $b$  son constantes independientes:

$a = 0.64$  Es un valor universal e independiente del tipo de polímero <sup>(11)</sup>

$b = 9.2$  (cm<sup>2</sup>/s), para los polímeros viscoelásticos;  $b = 11.5$  (cm<sup>2</sup>/s) para los polímeros vítreos. <sup>(12)</sup>

La ecuación (4.7) define la “relación lineal de energía libre”, la cual está considerada en el marco de la teoría de los estados activados de Eyring, donde:  $\ln D_{0A}$  es proporcional al cambio en la entropía de activación <sup>(13)</sup>. En este contexto, a partir de la ecuación (4.7) se deduce que la entropía de activación es directamente proporcional a la energía de activación.

Una relación lineal de energía libre en cinética química, se interpreta como si el mecanismo de reacción en una serie de reacciones relacionadas, fuera similar. <sup>(14)</sup> Por analogía, el mecanismo de difusión de moléculas pequeñas a través de los polímeros se considera similar en una gran variedad de materiales poliméricos en los que la ecuación (4.7) se cumple. Sin embargo, existen diferencias importantes entre los polímeros viscoelásticos y los polímeros vítreos, (parámetro  $b$ ), cuyo valor es mayor en el caso de los polímeros vítreos. Si la energía de activación es constante y asumiendo que la longitud promedio del salto ( $\lambda$ ) del penetrante es similar en los polímeros vítreos como en los viscoelásticos, la entropía de activación será un orden de magnitud mas pequeña en los polímeros vítreos. Coincidentemente, los materiales que definen la frontera superior (límite) en la relación permeabilidad vs. selectividad para pares de gases ligeros en los gráficos de Robeson, <sup>(15)</sup> corresponden a polímeros vítreos, amorfos de cadenas rígidas.

De acuerdo con la teoría de Barrer <sup>(9)</sup> para la difusión, un penetrante ejecuta un salto difusivo en una región activada que comprende segmentos de moléculas del polímero, los cuales son cercanos a las moléculas del penetrante que se difunde.

El tamaño de la zona activada determina ambos factores: la energía de activación  $E_{DA}$  y la entropía de activación  $\ln D_{0A}$ . Entre mas grande el tamaño de la zona requerida para la difusión, mas grande es la energía que se requiere para crearla y mayor es el cambio de entropía asociado con la creación del estado activado <sup>(9)</sup>.

Además de la ecuación (4.7), la teoría requiere una relación entre la energía de activación y el tamaño molecular del penetrante.

van Krevelen <sup>(12)</sup> propuso un modelo que correlaciona bien la energía de activación con el cuadrado del diámetro del penetrante para un amplio espectro de polímeros, no importando su naturaleza, vítrea o viscoelástica.

El modelo de Meares <sup>(16)</sup> considera que la energía de activación se incrementa linealmente con el cuadrado del diámetro de colisión del penetrante, por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero. Este último, basa sus resultados en el hecho de que la energía de activación es proporcional al producto del cuadrado del diámetro del penetrante y la longitud del salto difusivo del penetrante ( $E_{DA} \propto d^2 \lambda$ ), donde  $\alpha$  es la constante de proporcionalidad.

Un modelo mas reciente debido a Brandt, <sup>(17)</sup> apoya el hecho de que la energía de activación depende del cuadrado del diámetro del penetrante en polímeros vítreos de cadena rígida, tales como aquellos que definen la frontera superior (límite) en los gráficos de permeabilidad (P) vs. selectividad ( $\alpha$ ) de Robeson <sup>(15)</sup>. Para los polímeros vítreos los gráficos de energía de activación vs. el cuadrado del diámetro del penetrante, pueden extrapolarse a energías de activación cero para tamaños finitos de penetrante. <sup>(18)</sup> Este resultado se atribuye a la existencia de una distancia finita (separación) entre cadenas en el estado no-activado o en el equilibrio. Por lo tanto el efecto del tamaño del penetrante sobre la energía de activación se modela como sigue, de acuerdo con Brandt. <sup>(17)</sup>

$$E_{DA} = cd_A^2 - f \quad (4.8)$$

Donde:

$c$  = constante [Kcal/(mol Å<sup>2</sup>)].

$f$  = constante (Kcal/mol); ambas son dependientes del tipo de polímero.

$d_A$  = corresponde al diámetro del penetrante [Å].

Para gases ligeros, el diámetro cinético es el valor mas apropiado para designar el tamaño del penetrante en las correlaciones de propiedades de transporte. <sup>(12, 18)</sup>

Algunos valores reportados <sup>(12)</sup> para  $c$  van desde 0.25 para polimeros flexibles como el poli(dimetil-siloxano) hasta aproximadamente 1.1 [Kcal/(mol Å<sup>2</sup>)] para cadenas rígidas de PVC vítreo, aunque los polimeros que tienen altos valores de selectividad a la difusión presentan también valores grandes de  $c$ , como por ejemplo, la poli(imida) derivada del 3,3',4,4' bifeniltetracarboxilic dianhidrido y 4,4' diaminodifenil-éter, (BPDA-ODA) cuyo valor de  $c$  es de 2.4 [Kcal/(mol Å<sup>2</sup>)]. <sup>(19)</sup>

Los valores de  $f$  fluctúan entre 0, para polímeros viscoelásticos y polímeros vítreos de bajo rendimiento, hasta aproximadamente 14.0 (Kcal/mol) para poli(imidas) de alto rendimiento.

La relación  $\left(\frac{f}{c}\right)^{1/2}$  corresponde a una medida gruesa de la distancia promedio entre las cadenas del polímero. Para la poli(imida) (BPDA-ODA) se han reportado distancias promedio entre cadenas de:  $\left(\frac{f}{c}\right)^{1/2} = 2.5 \text{ \AA}$ .<sup>(19)</sup>

Si el espacio entre las cadenas es significativamente más grande que el tamaño de las moléculas del penetrante, esta teoría no es válida, debido a que el movimiento de vibración de las cadenas no es el proceso limitante que controla la velocidad de difusión del penetrante. Sin embargo, esta teoría es perfectamente aplicable a moléculas de gases ligeros como: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, para los cuales, el diámetro cinético del gas es una buena aproximación del tamaño del penetrante.<sup>(20, 21)</sup>

Para penetrantes cuyo diámetro cinético es mayor de 4.4 [Å] la ecuación (4.8) pierde su linealidad, cuando se grafica  $E_{DA}$  vs.  $d_A^2$ , generando una curva cóncava respecto al eje que corresponde al tamaño del penetrante. Además, para estimar el tamaño de los penetrantes que rebasan 4.4 [Å] el diámetro cinético deja de corresponder a una buena estimación del tamaño en correlaciones utilizadas para determinar propiedades de transporte. En este caso, la ecuación (4.8), no es exacta y la teoría muestra algunas desviaciones.

Combinando la ecuación de Arrhenius para la difusión de moléculas pequeñas, ecuación (4.6), con las ecuaciones (4.7) y (4.8), se obtiene la expresión siguiente para el coeficiente de difusión:

$$\ln D_A = -\left(\frac{1-a}{RT}\right)cd_A^2 + f\left(\frac{1-a}{RT}\right) - b \quad (4.9)$$

De acuerdo con la ecuación (4.9), y en el marco de esta teoría, el logaritmo de la difusividad de un gas disminuye en proporción inversa al cuadrado del diámetro cinético del penetrante, de manera que de acuerdo con la ecuación (4.4) en su forma logarítmica y, sustituyendo la ecuación (4.9), se obtiene:

$$\ln P_A = -\left(\frac{1-a}{RT}\right)cd_A^2 + f\left(\frac{1-a}{RT}\right) - b + \ln S_A \quad (4.10)$$

Utilizando las ecuaciones (4.5) y (4.9), la selectividad se puede expresar como:

$$\ln \alpha_{A/B} = \ln\left(\frac{S_A}{S_B}\right) + \ln\left(\frac{D_A}{D_B}\right) \quad (4.11.a)$$

$$\ln \alpha_{A/B} = \ln \left( \frac{S_A}{S_B} \right) + c \left( \frac{1-a}{RT} \right) (d_B^2 - d_A^2) \quad (4.11.b)$$

De manera que combinando las ecuaciones (4.10) y (4.11.b), se obtiene:

$$\ln \alpha_{A/B} = - \left[ \left( \frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \right] \ln P_A + \left\{ \ln \left( \frac{S_A}{S_B} \right) - \left[ \left( \frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \right] \left[ b - f \left( \frac{1-a}{RT} \right) - \ln S_A \right] \right\} \quad (4.12)$$

La ecuación (4.12), cuantifica los cambios en la selectividad de los polímeros con coeficientes de permeabilidad diferentes. Esta expresión fue desarrollada por Freeman <sup>(20, 21)</sup> y tiene su fundamento en las hipótesis siguientes:

- a) El transporte de masa se lleva a cabo mediante el mecanismo de solución-difusión tal como lo establece la ecuación (4.4).
- b) La difusión de moléculas pequeñas corresponde a un proceso activado en el cual la ecuación de Arrhenius se cumple, tal como lo describe la expresión (4.6).
- c) La entropía de activación, representada por el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, es directamente proporcional a la energía de activación. Esta hipótesis esta representada por la ecuación (4.7).
- d) Existe una relación lineal entre la energía de activación y el tamaño del penetrante, tal como lo describe el modelo de Brandt en la ecuación (4.8).

Existe una relación de intercambio o dependencia mutua entre la permeabilidad y la selectividad, de manera que aquellos polimeros con coeficientes de permeabilidad elevados (muy permeables), son generalmente menos selectivos y viceversa. <sup>(22)</sup>

Robeson, teniendo como base consideraciones meramente empíricas y haciendo uso de datos experimentales de permeabilidad y selectividad, publicados para varios pares de gases difundidos a través de membranas de polímero estableció una frontera o "límite superior" en los gráficos de permeabilidad vs. selectividad, para el caso de materiales poliméricos utilizados en la preparación de membranas para separación de gases. En estos gráficos es posible identificar, que los materiales con valores de permeabilidad/selectividad por encima y a la derecha de la línea establecida por Robeson, son excepcionalmente raros. <sup>(15, 22)</sup>

Lo anterior, se describe en la ecuación (4.13.a):

$$\alpha_{A/B} = \frac{\beta_{A/B}}{P_A^{\lambda_{A/B}}} \quad (4.13.a)$$

expresada en su forma logarítmica, se traduce como:

$$\ln \alpha_{A/B} = \ln \beta_{A/B} - \lambda_{A/B} \ln P_A \quad (4.13.b)$$

Donde  $\beta$  y  $\lambda$  se definen, comparando la forma lineal de las ecuaciones (4.12) y (4.13.b):

$$\lambda_{A/B} = \left( \frac{d_B}{d_A} \right)^2 - 1 \quad (4.14)$$

$$\ln \beta_{A/B} = \ln \left( \frac{S_A}{S_B} \right) - \lambda_{A/B} \left[ b - f \left( \frac{1-a}{RT} \right) - \ln S_A \right] \quad (4.15)$$

A partir de la ecuación (4.15),  $\beta_{A/B}$  puede expresarse como sigue:

$$\beta_{A/B} = \left( \frac{S_A}{S_B} \right) S_A^{\lambda_{A/B}} \exp \left[ -\lambda_{A/B} \left[ b - f \left( \frac{1-a}{RT} \right) \right] \right] \quad (4.16)$$

La pendiente de la “línea de frontera” en los gráficos de Robeson ( $\ln P_A$  vs.  $\ln \alpha_{A/B}$ ), puede determinarse utilizando los diámetros cinéticos de los gases permeantes en la ecuación (4.14);  $d_A$  corresponde al diámetro cinético del componente mas permeable, usualmente la molécula mas pequeña en la mezcla binaria y  $d_B$  corresponde al diámetro cinético del menos permeable.

En la Tabla 4.1 se reportan los diámetros cinéticos y algunos otros datos adicionales para varios gases.

**TABLA 4.1.-** Parámetros Moleculares De Algunos Gases Ligeros

DATOS MOLECULARES	G A S				
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>

<b>Diámetro Cinético</b> $\phi_{KT} [\text{Å}]$ <sup>[23, 24]</sup>	2.89	3.3	3.46	3.64	3.8
<b>Diámetro Colisión</b> $\phi_{L-J} [\text{Å}]$ <sup>[24,25,]</sup>	2.96	4.0	3.43	3.68	3.82
<b>Diámetro Colisión</b> $\phi_{\text{van Krevelen}} [\text{Å}]$ <sup>[12]</sup>	2.83	3.94	3.47	3.8	3.76
<b>Temperatura Crítica</b> $T_c [\text{K}]$ <sup>[26]</sup>	33	304	154.2	126	190.5
<b>Temperatura Lenard-Jones</b> $\epsilon/k [\text{K}]$ <sup>[12]</sup>	60	195	107	71	149

Con respecto a la ecuación (4.12), es sabido que en la mayoría de los polímeros ocurre una menor variación de los coeficientes de solubilidad y selectividad a la solubilidad, que aquella observada en los coeficientes de permeabilidad y selectividad.

Por lo tanto, para una mezcla binaria de gases, el término entre corchetes de la ecuación (4.12), varía muy poco de un polímero a otro. En este caso, el logaritmo de la selectividad disminuye linealmente, conforme el logaritmo de la permeabilidad aumenta. Esta observación es consistente con la expresión empírica de la línea límite o de frontera definida por Robeson en los gráficos ( $\ln P_A$  vs.  $\ln \alpha_{AB}$ ), <sup>(15, 22)</sup>, descritos mediante la ecuación (4.17).

$$P_i = k \alpha_{i,j} \quad (4.17)$$

A partir de esta se puede inferir, por analogía con la ecuación (4.13.b):

$$\lambda_{y/B} = \frac{1}{n} \quad (4.18)$$

Valores de  $n$  y  $k$  se encuentran reportados en la literatura <sup>(15, 22)</sup> para varios pares de gases ligeros. Robeson estableció una correlación empírica entre  $(\frac{1}{n})$  y la diferencia entre los diámetros cinéticos de las moléculas de gas.

Para estimar el valor de  $B_{AB}$  haciendo uso de la ecuación (4.16), son necesarios los valores del coeficiente de solubilidad y de la selectividad a la solubilidad, para los diferentes pares de gases y, adicionalmente, valores del parámetro  $f$  que en el

contexto de esta teoría <sup>(20)</sup> esta considerado como un parámetro ajustable para gases permanentes, si no existen interacciones específicas con el polímero.

La solubilidad del penetrante en los polímeros puede obtenerse a partir de mediciones de la condensabilidad, de la cual los indicadores son los siguientes: el punto de ebullición ( $T_b$ ), la temperatura crítica ( $T_c$ ), y la temperatura de Lennard-Jones ( $\epsilon/k$ ). La termodinámica clásica nos proporciona un modelo de la solubilidad del penetrante, mediante una relación entre la temperatura de Lennard-Jones y la solubilidad del gas en polímeros amorfos, en los que las interacciones específicas, polímero-penetrante, pueden despreciarse. <sup>(27, 28)</sup> Luego:

$$\ln S_A = M + N(\epsilon_A/k) \quad (4.19)$$

$M$  y  $N$  corresponden a parámetros específicos para una variedad de líquidos; para los polímeros viscoelásticos y polímeros vítreos sus valores son los siguientes: <sup>(12)</sup>

$$N = 0.023 \quad [K^{-1}]$$

$$M = -9.84 \quad [cm^3(STP)/(cm^3 \text{ cm Hg})].$$

$M$  se considera un valor constante, pero este parámetro es sensible a las interacciones entre polímero y penetrante.

A partir de la ecuación (4.19) puede obtenerse la selectividad a la solubilidad como:

$$\ln \left( \frac{S_A}{S_B} \right) = N \left[ (\epsilon_A/k) - (\epsilon_B/k) \right] \quad (4.20)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.19) y (4.20) en la ecuación (4.15) se obtiene:

$$\ln \beta_{A/B} = N \left( \frac{\epsilon_A}{k} - \frac{\epsilon_B}{k} \right) + \lambda_{A/B} \left[ M + N \left( \frac{\epsilon_A}{k} \right) \right] - \lambda_{A/B} \left[ b - f \left( \frac{1-a}{RT} \right) \right] \quad (4.21)$$

y a partir de esta última ecuación:

$$\beta_{A/B} = \exp \left[ N \left( \frac{\epsilon_A}{\kappa} - \frac{\epsilon_B}{\kappa} \right) \right] \exp \left\{ \lambda_{A/B} \left[ M + N \left( \frac{\epsilon_A}{\kappa} \right) \right] \right\} \exp \left\{ -\lambda_{A/B} \left[ b - f \left( \frac{1-a}{RT} \right) \right] \right\} \quad (4.22)$$

De acuerdo con lo anterior, en la separación de una mezcla binaria de gases ligeros no existe una influencia de la estructura del polímero sobre la pendiente ( $\lambda_{A/B}$ ) de la línea que establece el límite teórico de desempeño en los gráficos de permeabilidad vs. selectividad. En la definición de la ordenada al origen de esta línea es necesario que los gases considerados no tengan interacciones específicas con el polímero, de manera que sea posible estimar los coeficientes de solubilidad y la selectividad a la solubilidad, a partir de las temperaturas de Lennard-Jones de los componentes de la mezcla binaria.

Las ecuaciones (4.14) y (4.21) definen el límite teórico de desempeño de los polímeros vítreos en los gráficos de permeabilidad vs. selectividad y pueden utilizarse para modelar separaciones de mezclas binarias de gases permanentes, así como para explicar los resultados experimentales y correlacionar los datos de permeabilidad y selectividad con la micro-estructura del material utilizado como membrana, lo cual constituye una herramienta importante de predicción, para la evaluación de la efectividad de los materiales poliméricos en la separación de gases con importancia comercial. En este trabajo, las ecuaciones (4.14) y (4.21) se utilizan con propósitos predictivos y comparativos para la separación de mezclas binarias de gases ligeros tales como: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> T. Kawai, Y. Moo-Lee, A. Higuchi, K. Kamide. Separation of Mixed Gases Through Polymeric Membranes, *J. Membrane Sci.* 126 (1997) 67-76.
- <sup>2</sup> T. Nakagawa, in *Industrial Application of Membranes for Gas Separation in Japan*. in D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii (Eds.), in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL., (1994), Chap. 9, pp. 399-433.
- <sup>3</sup> A. K. Fritzsche and J. E. Kurz in *Handbook of Industrial Membrane Technology*, M. C. Porter, (Ed.), Noyes Publication (1990).
- <sup>4</sup> T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, *Ultrapermselective Nanocomposite Membrane*, *Science*, 296, (2002), 519-522.
- <sup>5</sup> K. Ghosal, B. D. Freeman, *Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview*. *Polymers for Advanced Technologies*, Volume 5, Number 11, pp. 673-697, Nov (1994)
- <sup>6</sup> W. J. Koros and I. Pinnau, in *Membrane Formation for Gas Separation Processes*. In D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii (Eds.), in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL., (1994), Chap. 5, pp. 209-272.
- <sup>7</sup> W. J. Koros, *Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches* *Macromolecular Symposia* 188, (2002) 13-22.
- <sup>8</sup> V. T. Stannett, in *Simple Gases*, In J. Crank and G. S. Park (Eds.), in *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, 1968, Chap. 2, p 66.
- <sup>9</sup> R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.* 38, (1942) 322.
- <sup>10</sup> G. J. vanAmerongen, *J. Applied Phys.* 17, (1946) 972
- <sup>11</sup> R. M. Barrer, G. J. Skirrow, *Polymer Sci.*, 3 (1948) 549.
- <sup>12</sup> D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd. Ed. Elsevier Amsterdam. (1990), Chap.18, pp. 535-583.
- <sup>13</sup> S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*; McGraw Hill Book Co. Inc., New York, 1941.
- <sup>14</sup> J. E. Leffler, *J. Organic Chem.* 20 (1955) 1202.
- <sup>15</sup> L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C. F. Tien, *High Performance Polymers for Membrane Separation* *Polymer* 35 (1994) 23 4970.
- <sup>16</sup> P. Meares, *Membrane Separation Processes*, Elsevier Scientific, New York (1976) 295.
- <sup>17</sup> W. W. Brandt, G. A. Ansysas, *Diffusion of Gases in Fluorocarbon Polymers.*, *JAppl. Polym. Sci.*, 7 (1963), 1919.
- <sup>18</sup> J. H. Petropoulos in *Mechanisms and Theories for Sorption and Diffusion of Gases in Polymers*. In D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii (Eds.), in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL., 1994, Chap. 2, pp. 17-81.
- <sup>19</sup> K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta, H. Yoshitome, *Membrane* 11 (1986), 48.
- <sup>20</sup> B. D. Freeman, *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*, *Macromolecules*, 32 (1999), 375.

- <sup>21</sup> B. D. Freeman and I. Pinnau, Polymeric Materials for Gas Separations, in Polymeric Membranes for Gas and Vapor Separations: Chemistry and Materials Science, Edited by B.D. Freeman and I. Pinnau, ACS Symposium Series Volume 733, American Chemical Society, Washington, DC, (1999), pp. 1-27.
- <sup>22</sup> L. M. Robeson, Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, J. Membrane Sci. 62 (1991) 165.
- <sup>23</sup> D. W. Breck Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, NY., (1974), Chap 8, p 636
- <sup>24</sup> T. A. Babari, W. J. Koros, D. R. Paul, Gas Transport in Polymers Based on Bisphenol A., J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. 26 (1988) 709.
- <sup>25</sup> J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer., Wiley & Sons 1986, p. 764-765.
- <sup>26</sup> R. H. Perry, C. H. Chilton, Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill Book Company USA, 1973.
- <sup>27</sup> V. Teplyakov, P. Meares, Correlation Aspects of the Selective Gas Permeability of Polymeric Materials and Membranes Gas Sep. Purif., 4 (1990) 66-74.
- <sup>28</sup> A. S. Michaels, H. J. Bixler Flow of Gases Through Polyethylene, J. Polym. Sci., 50 (1961), 393.

# 5

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 5.1 PREDICCIÓN DE LA PERMEABILIDAD EN MEMBRANAS DE POLI(IMIDA) A PARTIR DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR.

La permeabilidad ( $P$ ) de un gas a través de una membrana de polímero depende entre otros factores del volumen libre ( $V_F$ ), parámetro considerado como una medida de la densidad de empacamiento de la estructura polimérica; también depende de la energía cohesiva ( $E_{coh}$ ) que representa una medida de la interacción entre las cadenas del polímero, la cual define la habilidad de movimiento de los segmentos. Lógicamente, entre más grande es  $V_F$  mas pequeña será  $E_{coh}$  y la permeabilidad será mayor.

En esta sección se analizan los diferentes modelos empíricos propuestos en el Capítulo 3, para la estimación de la permeabilidad de gases ligeros como  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  a través de poli(imidas). Estas son materiales poliméricos básicos para la preparación de membranas para separación de gases debido, entre otras ventajas, a su extraordinaria selectividad en la separación de mezclas binarias de gases como  $CO_2/CH_4$  y  $O_2/N_2$ , además de su excelente resistencia química y mecánica y sorprendente estabilidad térmica, lo que es interesante para aplicaciones en la recuperación de  $H_2$  de mezclas gaseosas de  $CO_2$ ,  $N_2$  e hidrocarburos (procesos petroquímicos), la purificación de gas natural, el enriquecimiento de  $O_2$  o  $N_2$  del aire, las separaciones de gases ácidos (procesos de endulzamiento de gas), la recuperación de amoníaco de gases de purga, etc., (1, 2, 3, 4, 5)

Con base en los datos experimentales de permeabilidad en poli(imidas) reportadas en la literatura y considerando la estructura química del material, a partir del método de integración de efectos de grupo, se utilizaron las expresiones propuestas por Lee (1980), quien estableció una relación lineal entre  $\log P$  y  $(1/SFV)$  (inverso del volumen libre específico); Salame (1986), quien propuso que  $\log P$  varía linealmente con  $\log (V_F / E_{coh})$ ; Jia y Xu (1991), correlacionaron  $\log P$  con  $(V_F / E_{coh})$  y el modelo propuesto por Park y Paul (1997), que propone la variación lineal entre  $\ln P$  y  $(1/FFV)$  (inverso de la fracción de volumen libre).

---

El propósito de este análisis fue determinar cual de los modelos considerados es el que mejor se ajusta a la tendencia lineal propuesta entre los parámetros involucrados, de manera que sea posible estimar, con cierto margen de error a través de este último, la permeabilidad de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub> así como la selectividad ideal de mezclas binarias (de estos gases) en poli(imidas), conocida su estructura química.

Los resultados se basan en datos experimentales de permeabilidad (reportados por otros autores), evaluada en el intervalo de presiones entre 2 y 10 atm., a 35 °C de temperatura, para el CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub> en poli(imidas), cuyos métodos de síntesis han sido ampliamente reportados<sup>(6, 7, 8, 9, 10)</sup>. Las estructuras de diaminas y dianhídridos utilizados como precursores y sus acrónimos, se muestran en la Tabla 1-A.2 del Apéndice 2.

A continuación se resumen los modelos utilizados en este análisis, cuyo desarrollo se presenta con suficiente profundidad en el Capítulo 3, Secciones 3.1.1 Modelo de Lee; 3.1.2 Modelo de Salame; 3.1.3 Modelo de Jia y Xu y 3.1.4 Modelo de Park y Paul.

## MODELOS DE PERMEABILIDAD

$$\text{Log}P = a_2 + \left( \frac{b_2}{SFV} \right) \quad (1) \text{ Lee }^{(11)}$$

SFV = Vol. Libre específico =  $V_F / M$  (cm<sup>3</sup>/g)  
M = Peso molecular de la unidad monomérica

$$\text{Log} P = a_4 + b_4 \text{Log} \left( \frac{V_F}{E_{coh}} \right) \quad (2) \text{ Salame }^{(12)}$$

$$\text{Log}P = a_1 + b_1 \left( V_F / E_{coh} \right) \quad (3) \text{ Jia y Xu }^{(13)}$$

$V_F = V_t - V_o$  =Vol. Libre

$V_t$  = Vol. Molar del polímero (298°K)

$V_o$  = Vol. Molar del polímero (0°K) =  $1.3 \Sigma V_w$

$V_w$  = es el volumen de van der Waals. La Tabla 4.2 de la publicación de VanKrevelen <sup>(14)</sup> reporta los valores correspondientes a cada grupo presente en la estructura del polímero; estos valores se reproducen en el Apéndice 1, Tabla 2-A.1.

$E_{coh}$  = Energía cohesiva (cal/mol)

CED = Densidad de Energía Cohesiva =  $(E_{coh} / V_t) = \delta^2$  (J / cm<sup>3</sup>)

$\delta$  = Parámetro de Solubilidad, (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>

$$\ln P = \ln(a_3) + b_3 \left( \frac{1}{FFV} \right) \quad (4) \quad \text{Park y Paul}^{(15)}$$

FFV = Fracción de Vol. Libre =  $(V_t - V_o) / V_t$

En la Tabla 5.1 se presentan los datos de densidad, fracción de volumen libre y parámetros de solubilidad de las poli(imidas) consideradas en este análisis.

En los casos en los que no se contó con datos del parámetro de solubilidad de las poli(imidas), se estimó su valor mediante el uso de técnicas de integración de efectos de grupo (contribuciones de grupo).<sup>(16, 17)</sup> La Figura 5.1 muestra un ejemplo de su estimación, para el caso de la poli(imida) derivada del dianhídrido piromelítico (PMDA) y la diamina metilen-dianilina (MDA).

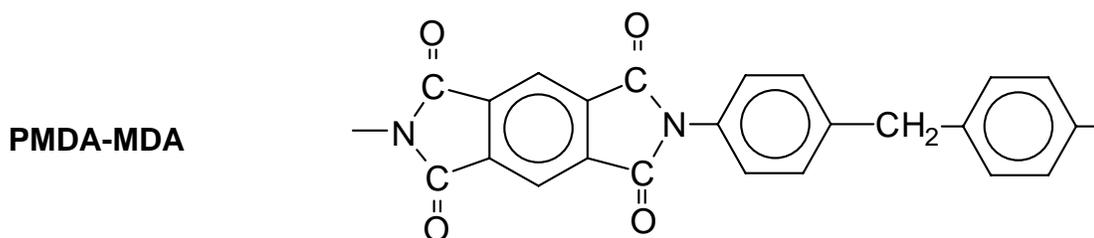
La Tabla 5.2, muestra el resultado del cálculo de los parámetros involucrados en cada uno de los modelos considerados, además de los datos de permeabilidad experimental, reportados para CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> para las poli(imidas) consideradas en este análisis, cuya referencia bibliográfica corresponde a la misma que se indica en la Tabla 5.1.

Las Figuras 5.2 a 5.5, corresponden a la representación gráfica del ajuste de datos de permeabilidades experimentales de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub>, a los modelos antes citados. En cada una de las figuras, se incluye la ecuación de la recta derivada del ajuste lineal y con el objetivo de estimar la calidad del mismo, se incluye también, el correspondiente coeficiente de correlación.

**TABLA 5.1.-** Densidad, Fracción de Volumen Libre y Parámetro de Solubilidad de las Poli(imidas) Incluidas en este Análisis.

<b>POLI(IMIDAS)</b>	<b>DENSIDAD (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>FFV</b>	<b>Parámetro de Solubilidad (J / cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup></b>	<b>REFERENCIAS</b>
PMDA-ODA	1.395	0.129	34.60	(20, 25)
PMDA-MDA	1.350	0.117	* 28.81	(17, 18, 20)
PMDA-IPDA	1.280	0.137	* 29.53	(17, 18, 20)
PMDA-mp´ODA	1.406	0.122	34.60	(25)
PMDA-BAPHF	1.387	0.165	26.90	(15,25)
PMDA-BATPHF	1.443	0.182	24.70	(15,25)
6FDA-MDA	1.400	0.160	* 27.14	(15, 17, 18, 20)
6FDA-mPD	1.474	0.160	27.70	(19, 21,27)
6FDA-IPDA	1.350	0.168	* 26.3	(15, 17, 18, 20, 21)
6FDA-6FpDA	1.471	0.190	* 24.78	(15, 17, 18, 21, 22)
6FDA-6FmDA	1.493	0.175	* 24.78	(15, 17, 18, 22)
6FDA-TeMPD	1.330	0.182	26.10	(23, 24, 27)
6FDA-ODA	1.432	0.165	27.20	(15, 24, 25, 20)
6FDA-mMPD	1.416	0.176	27.20	(25)
6FDA-mTrMPD	1.352	0.182	26.40	(27)
6FDA-pPD	1.473	0.161	27.70	(27)
6FDA-pDiMPD	1.390	0.175	26.80	(27)
6FDA-mp´ODA	1.438	0.162	27.20	(25)
6FDA-APAP	1.361	0.163	25.80	(15, 25)
6FDA-BAPHF	1.429	0.181	24.30	(15, 25)
6FDA-BATPHF	1.484	0.190	23.00	(15, 25)
6FDA-BAHF	1.480	0.182	24.10	(15, 25)
6FDA-DAF	1.429	0.155	28.50	(15, 19)
6FDA-DAFO	1.457	0.154	29.60	(15, 19)
6FDA-CDA	1.445	0.154	29.40	(15, 19)
6FDA-ECDA	1.396	0.161	27.90	(15, 19)
6FDA-DDBT	1.421	0.169	28.80	(15, 19)
BPDA-ODA	1.366	0.121	32.30	(15, 24, 25, 26)
BPDA-mTrMPD	1.241	0.155	31.60	(27)
BPDA-BAPHF	1.387	0.158	26.60	(15, 25)
BPDA-BATPHF	1.443	0.177	24.70	(15, 25)
BPDA-BAHF	1.424	0.157	27.20	(15, 25)
BPDA-DDBT	1.372	0.125	34.10	(15, 19)
BTDA-mTrMPD	1.293	0.131	32.10	(27)
BTDA-pp´ODA	1.374	0.124	32.70	(15, 25)
BTDA-BAPHF	1.384	0.163	27.00	(15)
BTDA-BATPHF	1.457	0.170	25.20	(15)
BTDA-6FpDA	1.432	0.156	*...27.97	(15)
BTDA-BAHF	1.437	0.153	27.70	(25)
BTDA-DAFO	1.416	0.102	36.50	(15, 19)
DSDA-DDBT	1.401	0.141	34.30	(15, 19)

\* Calculados por integración de efectos de grupo. Referencias (16, 17)



GRUPO	No. DE GRUPOS.	$\Delta e_i$ (cal/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
	2	2800	5.0
	4	1690	6.5
	1	7630	14.4
O	4	800	3.8
	2	7630	52.4
	1	1030	28.5
$\Sigma$		<b>39,480</b>	<b>198.9</b>

$$\delta^2 = \frac{\Sigma \Delta e}{\Sigma \Delta v} = \frac{39480}{198.9} = 198.49 \text{ cal/cm}^3$$

$$\delta^2 = \text{CED} = 830.48 \text{ J/cm}^3$$

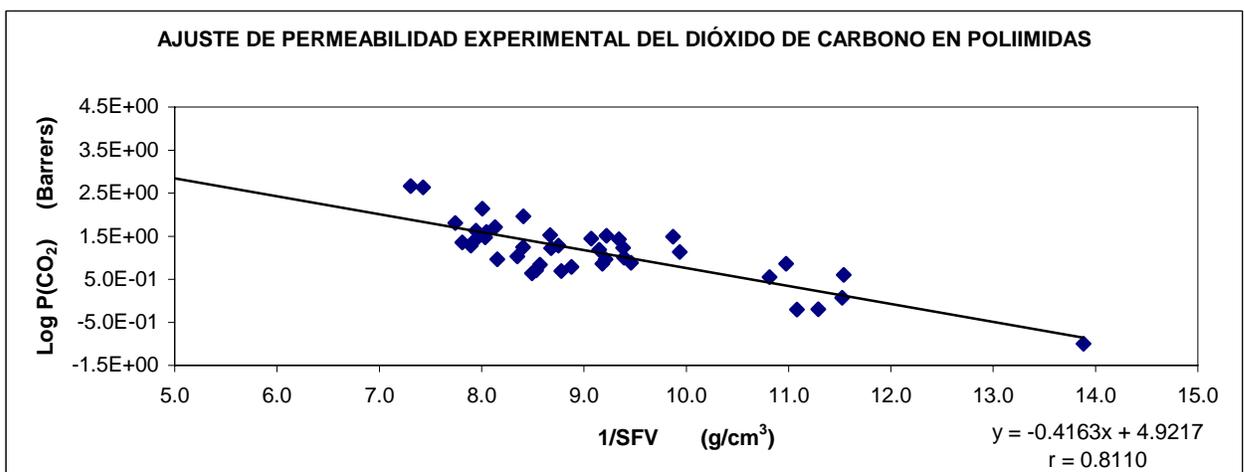
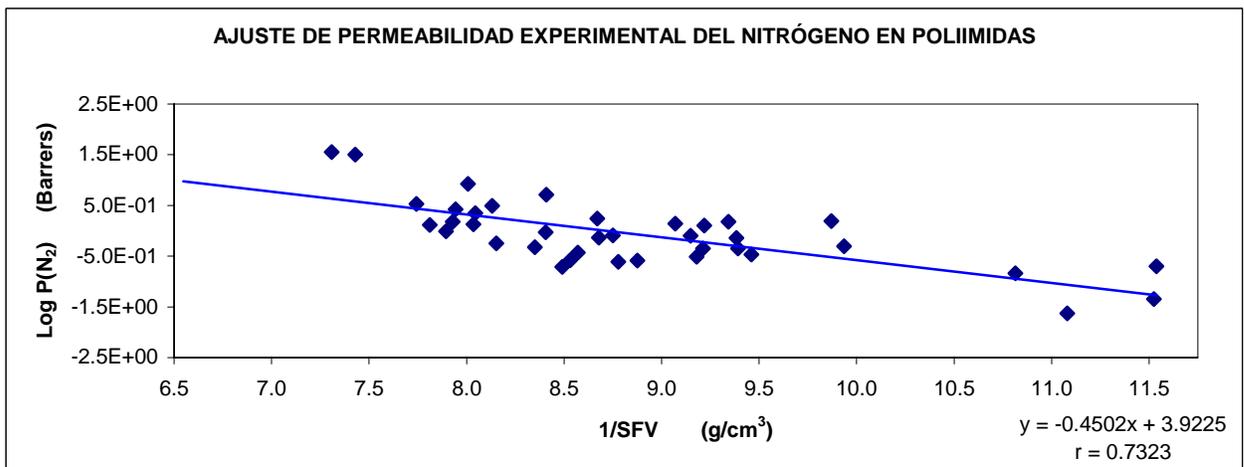
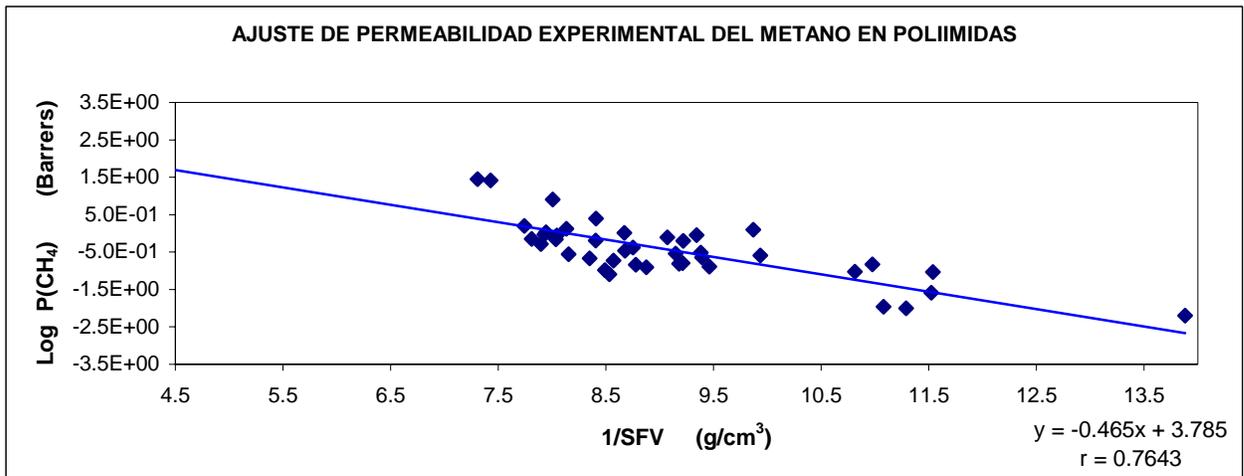
$$\delta = 28.81 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

**Figura 5.1.-** Estimación del parámetro de solubilidad,  $\delta$ , de PMDA-MDA, por medio del método de integración de efectos de grupo. <sup>(16, 17)</sup>

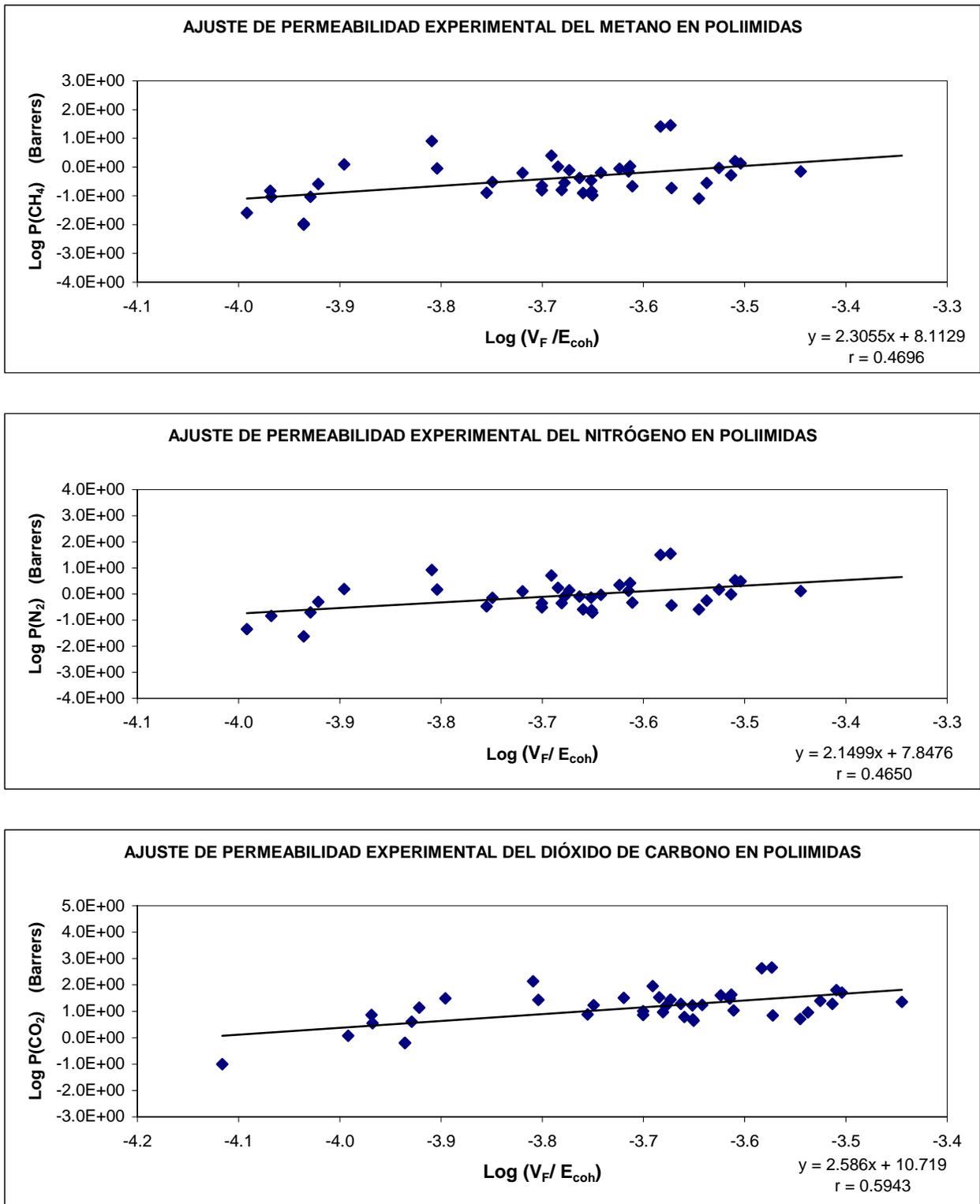
**TABLA 5.2.-** Permeabilidades experimentales de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> y parámetros estructurales de las poli(imidas) utilizadas en este análisis.

<b>POLIIMIDAS</b>	<b>(V<sub>F</sub>/E<sub>coh</sub>)x10<sup>4</sup> ( cm<sup>3</sup> / J)</b>	<b>Log(V<sub>F</sub>/E<sub>coh</sub>)</b>	<b>1 / SFV (g / cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1 / FFV</b>	<b>P(CH<sub>4</sub>) (Barrers)</b>	<b>P(N<sub>2</sub>) (Barrers)</b>	<b>P(CO<sub>2</sub>) (Barrers)</b>
PMDA-ODA	1.0775	-3.9676	10.814	7.752	0.0937	0.1450	3.550
PMDA-MDA	1.1776	-3.9290	11.538	8.547	0.0930	0.2000	4.000
PMDA-IPDA	1.5710	-3.8038	9.343	7.299	0.9000	1.5000	27.000
PMDA-mp'ODA	1.0192	-3.9917	11.525	8.197	0.0258	0.0454	1.180
PMDA-BAPHF	2.2802	-3.6420	8.406	6.061	0.6380	0.9430	17.600
PMDA-BATPHF	2.9831	-3.5253	7.929	5.495	0.9370	1.5000	24.600
6FDA-MDA	2.1722	-3.6631	8.750	6.250	0.4200	0.8100	19.000
6FDA-mPD	2.0852	-3.6809	9.213	6.250	0.1600	0.4470	9.200
6FDA-IPDA	2.4287	-3.6146	8.036	5.952	0.7000	1.3400	30.000
6FDA-6FpDA	3.0942	-3.5095	7.742	5.263	1.6000	3.4000	64.000
6FDA-6FmDA	2.8499	-3.5452	8.531	5.714	0.0800	0.2610	5.100
6FDA-TeMPD	2.6717	-3.5732	7.308	5.495	28.4000	35.6000	455.800
6FDA-ODA	2.2302	-3.6517	8.679	6.061	0.3410	0.7330	16.700
6FDA-mMPD	2.3788	-3.6236	8.045	5.682	0.8770	2.2400	40.100
6FDA-mTrMPD	2.6113	-3.5831	7.429	5.495	26.0000	31.6000	431.000
6FDA-pPD	2.0982	-3.6782	9.149	6.211	0.2860	0.7990	15.300
6FDA-pDiMPD	2.4365	-3.6132	7.943	5.714	1.0700	2.6700	42.700
6FDA-mp'ODA	2.1896	-3.6596	8.877	6.173	0.1250	0.2590	6.110
6FDA-APAP	2.4487	-3.6111	8.350	6.135	0.2170	0.4730	10.700
6FDA-BAPHF	3.0652	-3.5135	7.895	5.525	0.5200	0.9810	19.100
6FDA-BATPHF	3.5916	-3.4447	7.811	5.263	0.7030	1.3000	22.800
6FDA-BAHF	3.1335	-3.5040	8.132	5.495	1.3400	3.1100	51.200
6FDA-DAF	1.9082	-3.7194	9.219	6.452	0.6300	1.2700	32.200
6FDA-DAFO	1.7576	-3.7551	9.461	6.494	0.1290	0.3390	7.680
6FDA-CDA	1.7816	-3.7492	9.383	6.494	0.3030	0.7240	17.100
6FDA-ECDA	2.0683	-3.6844	8.671	6.211	1.0300	1.7500	33.800
6FDA-DDBT	2.0375	-3.6909	8.408	5.917	2.5100	5.1400	91.000
BPDA-ODA	1.1597	-3.9357	11.289	8.264	0.0099	---	0.642
BPDA-mTrMPD	1.5522	-3.8091	8.006	6.452	8.0800	8.4200	137.000
BPDA-BAPHF	2.2328	-3.6512	8.778	6.329	0.1450	0.2450	4.960
BPDA-BATPHF	2.9011	-3.5374	8.153	5.650	0.2790	0.5630	9.150
BPDA-BAHF	2.1220	-3.6733	9.070	6.369	0.7800	1.3900	27.700
BPDA-DDBT	1.0749	-3.9686	10.976	8.000	0.1490	---	7.260
BTDA-mTrMPD	1.2713	-3.8958	9.870	7.634	1.2500	1.5500	30.900
BTDA-pp'ODA	1.1596	-3.9357	11.081	8.065	0.0109	0.0236	0.625
BTDA-BAPHF	2.2359	-3.6505	8.491	6.135	0.1050	0.1950	4.370
BTDA-BATPHF	2.6769	-3.5724	8.571	5.882	0.1890	0.3700	6.940
BTDA-6FpDA	1.9940	-3.7003	9.179	6.410	0.1550	0.3100	7.300
BTDA-BAHF	1.9940	-3.7003	9.392	6.536	0.2260	0.4500	10.100
BTDA-DAFO	0.7656	-4.1160	13.882	9.804	---	---	0.100
DSDA-DDBT	1.1984	-3.9214	9.936	7.092	0.2580	0.4990	13.700

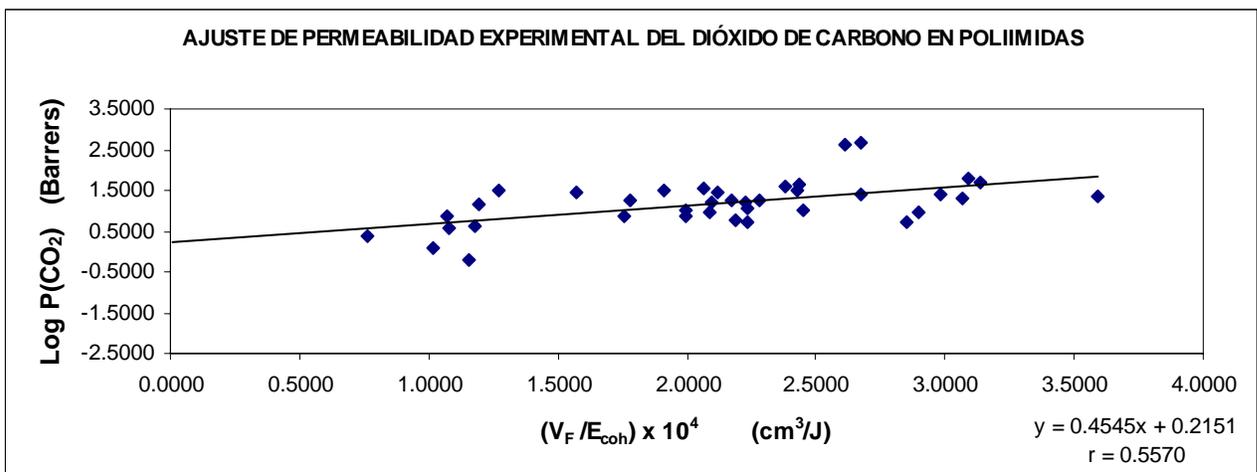
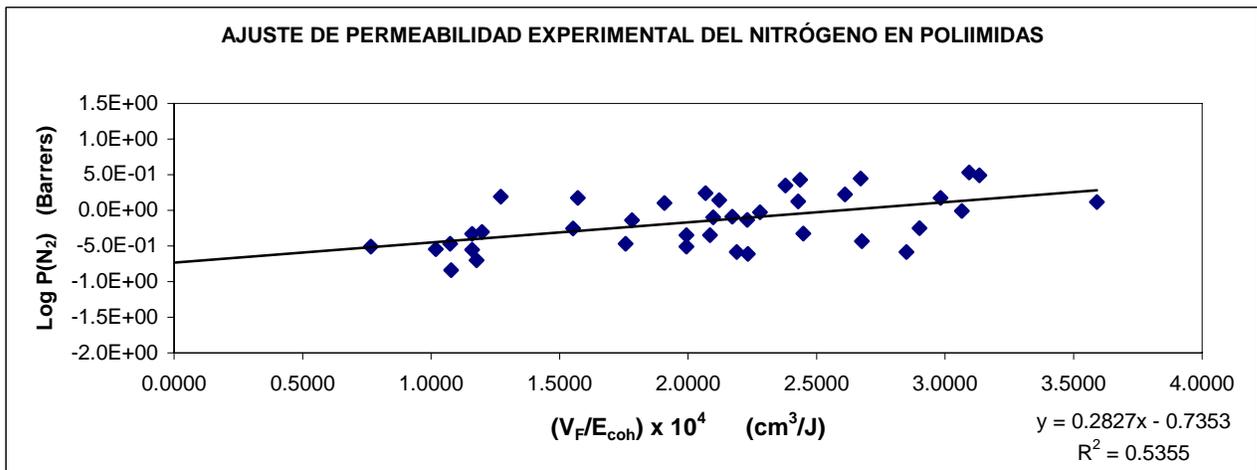
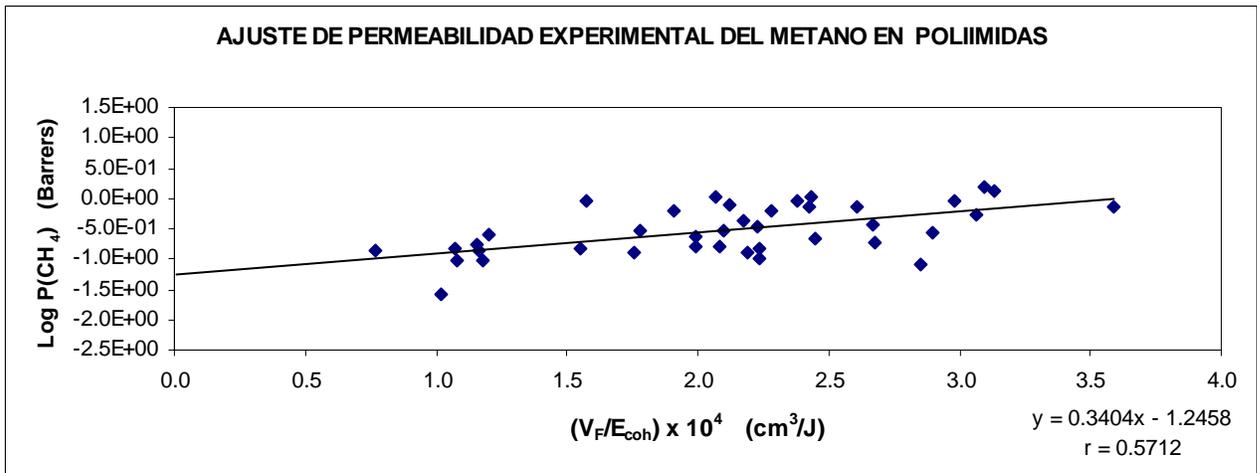
Las referencias correspondientes a estos datos, son las reportadas en la Tabla 5.1



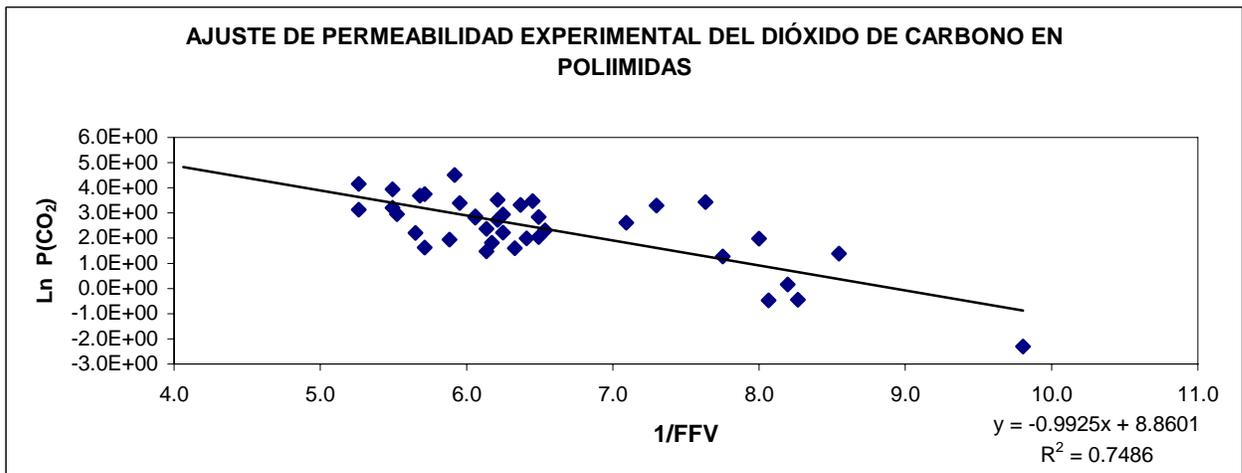
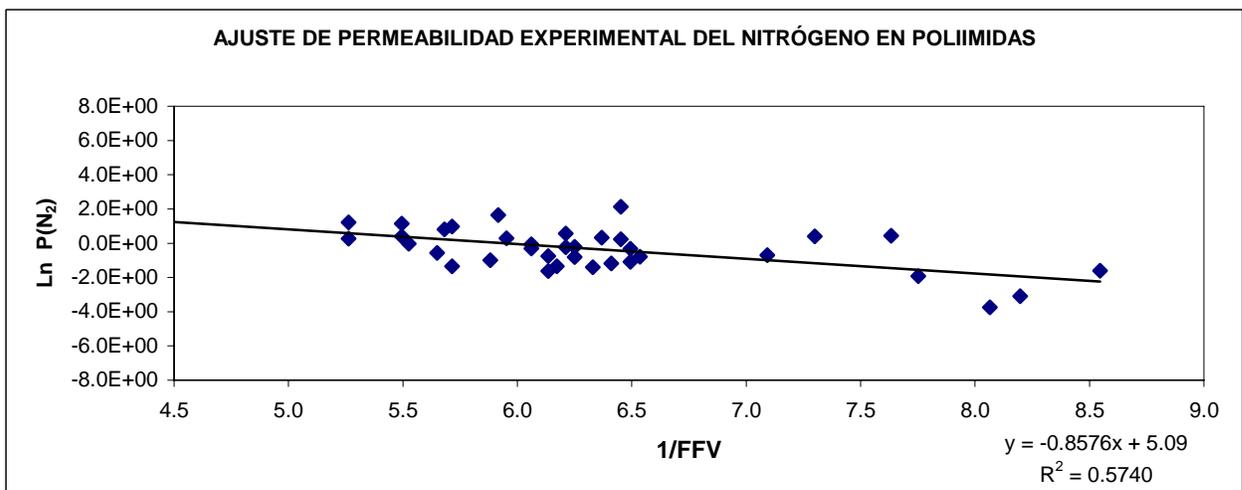
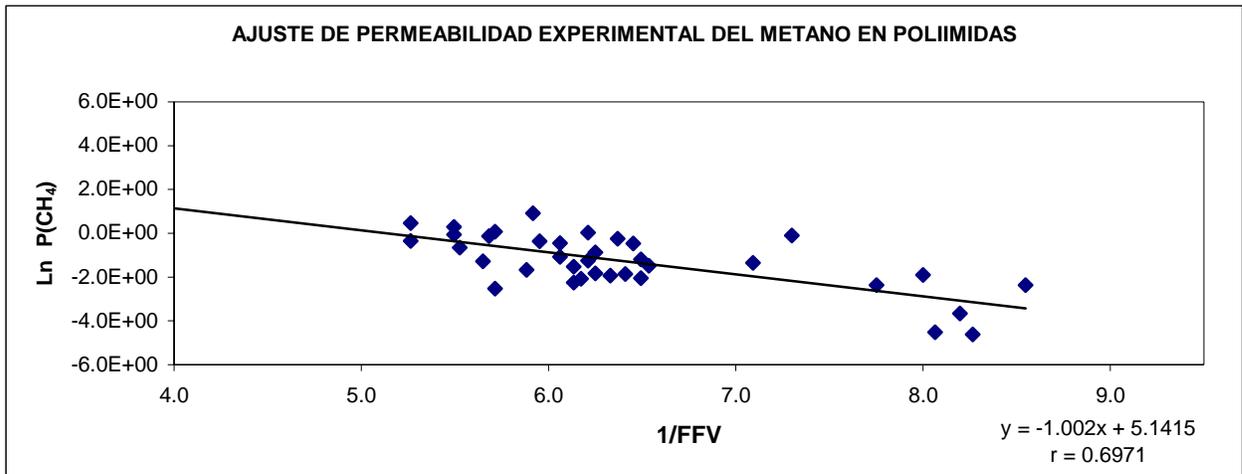
**Figura 5.2.-** Ajuste al Modelo de Lee <sup>(11)</sup> de los datos experimentales de permeabilidad para CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> en poli(imidas).



**Figura 5.3.-** Ajuste al Modelo de Salame <sup>(12)</sup> de los datos experimentales de permeabilidad para CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> en poli(imidas).



**Figura 5.4.-** Ajuste al Modelo de Jia y Xu <sup>(13)</sup> de los datos experimentales de permeabilidad para CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> en poli(imidas).



**Figura 5.5.-** Ajuste al Modelo de Park y Paul <sup>(15)</sup> de los datos experimentales de permeabilidad para CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> en poli(imidas).

La Tabla 5.3 presenta la comparación de resultados del análisis de regresión lineal para llevar a cabo el ajuste de datos a partir de los modelos propuestos.

$n$  corresponde al número de datos de permeabilidad considerados en el análisis;  $a_1$  representa el valor de la ordenada al origen,  $b_1$  equivale al valor de la pendiente de la recta obtenida a partir del ajuste lineal y  $r$  corresponde al coeficiente de correlación.

**TABLA 5.3.-** Comparación Del Análisis De Regresión Lineal De Los Datos De Permeabilidad Aplicando Cuatro Diferentes Modelos

MODELOS		G A S		
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
↓	Diámetro Cinético (Å) ⇒	3.30	3.64	3.80
<b>LEE</b>				
	$n$	43	38	43
	$a_2$	4.9217	3.9225	3.785
	$b_2$	-0.4163	-0.4502	-0.465
	$r$	<b>0.8110</b>	<b>0.7323</b>	<b>0.7643</b>
<b>SALAME</b>				
	$n$	41	38	40
	$a_4$	10.719	7.8476	8.1129
	$b_4$	2.586	2.1499	2.3055
	$r$	0.5943	0.4650	0.4696
<b>JIA y XU</b>				
	$n$	38	39	39
	$a_1$	0.2151	-0.7353	-1.2458
	$b_1$	0.4545	0.2827	0.3404
	$r$	0.5570	0.5355	0.5712
<b>PAUL y PARK</b>				
	$n$	40	36	36
	$a_3$	8.8601	5.09	5.1415
	$b_3$	-0.9925	-0.8576	-1.002
	$r$	0.7486	0.5740	0.6971

A partir de las Figuras 5.2 a 5.5, que corresponden al ajuste lineal sugerido por cada uno de los modelos analizados, limitados a una familia específica de polímeros, no es posible ignorar la dispersión de datos. Esta dispersión puede atribuirse al error experimental en la medición del coeficiente de permeabilidad; al error derivado de la exactitud de los volúmenes de van der Waals utilizados para cada una de las unidades químicas involucradas y al error debido al tipo de parámetro universal de empacamiento introducido por Bondi en la estimación del volumen molar del polímero a 0° K. No obstante, se considera que las correlaciones aquí presentadas, desarrolladas utilizando datos experimentales de cerca de 45 poli(imidas), ofrecen información suficiente para darnos una idea de las propiedades de transporte esperadas, a partir de una estructura molecular dada.

A este respecto, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5.3, derivados del análisis de regresión lineal de los diferentes modelos en forma comparativa, se identifica, que el modelo propuesto por Lee<sup>(11)</sup> es el que arroja el mejor coeficiente de correlación, lo cual representa un mejor ajuste lineal entre las variables correlacionadas.

Un análisis de los parámetros involucrados en los modelos restantes, Salame<sup>(12)</sup>, Jia y Xu<sup>(13)</sup> y Park y Paul<sup>(15)</sup> nos hace observar que:

Los errores a los que se ha hecho referencia, afectan de alguna manera a todos los modelos considerados ya que estos utilizan el concepto de volumen libre, en cuya estimación interviene el volumen molar del polímero a 0° K, cuyo valor involucra el uso de los volúmenes de van der Waals y el valor 1.3 como estimación gruesa del grado de empacamiento.

De modo que no queda sino atribuir, el mejor valor del coeficiente de correlación obtenido con el modelo de W. M. Lee a que el parámetro de estructura de volumen libre específico, es el que mejor reproduce la eficiencia en el uso del espacio disponible en el material, para el transporte de masa en los polímeros del tipo poli(imida), con lo que se justifica el utilizar SFV (volumen libre específico), como el parámetro de estructura a partir del cual es posible obtener una razonablemente buena aproximación de la permeabilidad, para el caso de las poli(imidas).

## 5.2 ESTABLECIMIENTO DEL LÍMITE TEÓRICO DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS DE GASES

El conocimiento del límite teórico de desempeño de los materiales poliméricos en procesos de separación mediante el mecanismo de solución-difusión para el transporte de masa, es un tema importante desde el punto de vista del diseño de nuevos materiales que satisfagan necesidades para una aplicación particular.

Las poli(imidas) son materiales de especialidad cuya síntesis es complicada, debido a que se requieren reactivos de alta pureza, lo que eleva el costo de los materiales terminados. Por su escasa disponibilidad comercial, deben definirse las propiedades de transporte para un problema de separación en particular, de manera que se eviten o al menos minimicen los esfuerzos de síntesis de nuevos materiales, que proporcionen resultados diferentes de los deseados.

En estos casos la teoría aplicable al fenómeno de transporte de masa en membranas densas, pretende obtener las propiedades de transporte a partir de una estructura química dada.

El propósito principal de esta sección es el establecimiento de la frontera teórica en la separación de mezclas binarias de gases ligeros, en gráficos de permeabilidad vs. selectividad, mediante la utilización de los postulados propuestos por Freeman<sup>(28, 29)</sup> (Ver Capítulo 4). Estos justifican el establecimiento del límite empírico de Robeson,<sup>(30)</sup> en procesos de separación de gases mediante membranas de polímeros.

Este trabajo contribuye a establecer la posición, predicha por la teoría en la separación de mezclas binarias de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mediante membranas de poli(imida), lo que a su vez representa un medio para enriquecer mezclas de gases, e.g. gas natural; aumentando el potencial calorífico de la mezcla el cual generalmente se ve disminuido por la presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , durante la extracción del gas natural mediante operaciones de recuperación secundaria.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores de permeabilidad reportados y considerados en este análisis, para el establecimiento del límite de desempeño de materiales poli(imídicos) en la separación de mezclas binarias de gases permanentes como:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

Se eligieron las poli(imidas) entre otros materiales, principalmente debido a su estabilidad química, térmica y mecánica que hacen de estos materiales, alternativas interesantes para la separación de gases.

**TABLA 5.4.-** Permeabilidades experimentales de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> en poli(imidas) y otros polimeros.

<b>POLI(IMIDAS)</b>	<b>P(CH<sub>4</sub>) (Barrers)</b>	<b>P(N<sub>2</sub>) (Barrers)</b>	<b>P(CO<sub>2</sub>) (Barrers)</b>	<b>FFV</b>	<b>Referencias</b>
PMDA-ODA	0.0937	0.1450	3.550	0.129	[20, 25]
PMDA-MDA	0.0930	0.2000	4.000	0.117	[15, 20, 43]
PMDA-IPDA	0.9000	1.5000	27.000	0.137	[15, 20, 43]
PMDA-mp'ODA	0.0258	0.0454	1.180	0.122	[25]
PMDA-BAPHF	0.6380	0.9430	17.600	0.165	[15, 25]
PMDA-BATPHF	0.9370	1.5000	24.600	0.182	[15, 25]
PMDA-3BDAF	0.1700	0.2900	6.1200	0.194	[15, 25]
6FDA-MDA	0.4200	0.8100	19.000	0.160	[15, 20, 43]
6FDA-mPD	0.1600	0.4470	9.200	0.160	[19, 21 27, 44]
6FDA-IPDA	0.7000	1.3400	30.000	0.168	[15, 20, 21, 43]
6FDA-6FpDA	1.6000	3.4000	64.000	0.272	[15, 21, 22, 45]
6FDA-6FmDA	0.0800	0.2610	5.100	0.225	[15, 22]
6FDA-TeMPD	28.4000	35.6000	455.800	0.182	[23, 24, 27]
6FDA-ODA	0.3410	0.7330	16.700	0.165	[15, 20, 24, 25]]
6FDA-mMPD	0.8770	2.2400	40.100	0.176	[27]
6FDA-mTrMPD	26.0000	31.6000	431.000	0.182	[27]
6FDA-pPD	0.2860	0.7990	15.300	0.161	[27]
6FDA-pDiMPD	1.0700	2.6700	42.700	0.175	[27]
6FDA-mp'ODA	0.1250	0.2590	6.110	0.162	[25]
6FDA-APAP	0.2170	0.4730	10.700	0.163	[15, 25]
6FDA-BAPHF	0.5200	0.9810	19.100	0.181	[25]
6FDA-BATPHF	0.7030	1.3000	22.800	0.190	[15, 25]
6FDA-BAHF	1.3400	3.1100	51.200	0.182	[15, 25]
6FDA-DAF	0.6300	1.2700	32.200	0.155	[15, 19, 47]
6FDA-3BDAF	0.1300	0.2410	6.3000	0.220	[15, 19, 47]
6FDA-DAFO	0.1290	0.3390	7.680	0.154	[15, 19, 47]
6FDA-CDA	0.3030	0.7240	17.100	0.154	[15, 19]
6FDA-ECDA	1.0300	1.7500	33.800	0.161	[15, 19]
6FDA-DBBT	2.5100	5.1400	91.000	0.169	[15, 19]
6FDA-2,6 TDA	0.8770	2.2400	40.1000	0.176	[27, 47]
6FDA-2,5DiM p					
PDA	1.0700	2.6700	42.7000	0.175	[27, 47]
6FDA-DATPA	0.6800	1.2400	23.0000	----	[46, 47]

**TABLA 5.4.-** Permeabilidades experimentales de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> en poli(imidas) y otros polimeros.

Continúa.....

<b>POLI(IMIDAS)</b>	<b>P(CH<sub>4</sub>) (Barrers)</b>	<b>P(N<sub>2</sub>) (Barrers)</b>	<b>P(CO<sub>2</sub>) (Barrers)</b>	<b>FFV</b>	<b>Referencias</b>
BPDA-ODA	0.0099	---	0.642	0.121	[15, 24, 25]
BPDA-mTrMPD	8.0800	8.4200	137.0	0.155	[27]
BPDA-BAPHF	0.1450	0.2450	4.960	0.158	[15, 25]
BPDA-BATPHF	0.2790	0.5630	9.150	0.177	[15, 25]
BPDA-BAHF	0.7800	1.3900	27.70	0.157	[15, 25]
BPDA-DDBT	0.1490	---	7.260	0.125	[15, 19]
BPDA-p,p´MDA	0.0860	---	2.1700	----	[47]
BPDA-p,p´DDS	0.0350	0.0690	2.1300	----	[48]
BPDA-DATPA	0.1650	0.2010	4.7000	----	[46, 47]
BTDA-mTrMPD	1.2500	1.5500	30.90	0.131	[27]
BTDA-pp´ODA	0.0109	0.0236	0.625	0.124	[15, 25]
BTDA-BAPHF	0.1050	0.1950	4.370	0.163	[15]
BTDA-BATPHF	0.1890	0.3700	6.940	0.170	[15]
BTDA-6FpDA	0.1550	0.3100	7.30	0.156	[15]
BTDA-BAHF	0.2260	0.4500	10.10	0.153	[25, 47]
BTDA-DATPA	0.093	0.1440	3.30	----	[46, 47]
DSDA-DDBT	0.2580	0.4990	13.70	0.141	[19]
6F-BISPHENOL A (PC)	4.7000	7.7000	111.0	0.216	[15, 49]
BPA-PEI	0.0356	---	1.30	0.150	[15, 50]
DMPSF	0.070	---	2.10	0.149	[15, 51]
PDMPO	4.100	---	65.50	1.06	[15]
PIM1	125.0	92.0	2300.0	----	[35]
PIM7	62.0	42.0	1100.0	----	[35]
PTMSP	4186.0	---	18000.0	0.29	[30]
TM-L PS	1.73	---	65.0	----	[30]
HF AD 80 (8.2 atm)	24.52	---	260.0	----	[36]
HF AD 80 (53.2 atm)	32.18	---	280.0	----	[36]

La tabla 5.4, incluye también, con propósitos comparativos, polimeros como: poli(carbonato) y poli(eterimida), poli(sulfotas) y poli(óxido de fenileno), entre otros, además de la fracción de volumen libre (FFV), parámetro al que se relacionan generalmente las propiedades de transporte de los polimeros vítreos.

Una molécula de un penetrante gaseoso adsorbido en una matriz densa de polímero puede difundirse a través de la misma mediante la ejecución de saltos difusivos, cuya longitud depende del tamaño de la molécula del penetrante. También, la longitud del salto difusivo está moderada por la energía de activación, necesaria para crear un espacio transitorio (un hueco) de tamaño adecuado, de forma que el movimiento pueda continuar sucesivamente, hasta traspasar la matriz polimérica. Como consecuencia, las moléculas más pequeñas requerirán una menor energía de activación para reubicarse o crear nuevos “huecos” o espacios transitorios. La difusión de moléculas pequeñas a través de polímeros vítreos densos, se ve favorecida por los movimientos locales de torsión, térmicamente inducidos, de las cadenas de polímero<sup>(31)</sup>. Las poli(imidas) en particular, son una clase de polímeros vítreos, cuyas temperaturas de transición, Tg's, se localizan por encima de la temperatura ambiente, así, el fenómeno de difusión a través de estos materiales probablemente ocurre de acuerdo con lo descrito anteriormente.

En los polímeros vítreos el diámetro cinético constituye la mejor aproximación del tamaño molecular en procesos de transporte de masa y esto se confirma mediante la representación gráfica del diámetro cinético del gas penetrante vs. su coeficiente de difusión, donde el ajuste lineal es mejor que el obtenido cuando se grafica el coeficiente de difusión ante otros parámetros indicadores del tamaño como son: el diámetro de colisión; el diámetro molecular reducido; el volumen molar de van der Waals o el diámetro de Lennard-Jones<sup>(32, 33)</sup>.

Por otro lado, los diámetros cinéticos de los gases ligeros también presentan un mejor ajuste al comportamiento experimental observado. Por ejemplo, el diámetro cinético del CO<sub>2</sub> (3.3 Å) es más pequeño que el del CH<sub>4</sub> (3.8 Å), así, la molécula de CO<sub>2</sub> se difunde más rápidamente que la de CH<sub>4</sub>,<sup>(26, 34, 35, 36, 37)</sup>. En contraste, los diámetros de colisión de Van Krevelen y Lennard Jones para el CO<sub>2</sub> son iguales a 3.94 y 4.0 Å, respectivamente, mientras que el diámetro de colisión de Van Krevelen para el CH<sub>4</sub> se estima en 3.76 Å, y su diámetro de colisión de Lennard Jones es 3.82 Å, lo que indicaría que el tamaño de la molécula de CO<sub>2</sub> sería mas grande que la del CH<sub>4</sub>, aseveración que no concuerda con los datos experimentales de permeabilidad.

Es útil observar que la mayoría de las propiedades de transporte aquí consideradas, fueron obtenidas según se reporta en la literatura, en un intervalo de presión, entre 2 y 10 atm (presión de alimentación), a una temperatura de 35° C, con unas cuantas excepciones como en el caso de las poli(imidas) BPDA-p,p'MDA y BPDA-p,p'DDS reportadas a T = 50° C, y los polímeros PIM 1 y PIM 7, cuyas propiedades de transporte se reportan a 30° C.

Aunque el intervalo de temperatura mencionado es moderado (30 - 50° C), es importante tomar en cuenta que para gases ligeros (como es el caso), el efecto de temperatura no es tan crítico porque la energía de activación necesaria en el proceso de permeación (E<sub>p</sub>), es relativamente pequeña.

Por ello, en este análisis no se considera importante el efecto que sobre la energía cinética del gas, ejerce la diferencia de temperatura, y no se espera que esta ocasione un aumento relevante en la permeabilidad, ya que las diferencias ( $\Delta d_{KT}$ ) de diámetros moleculares de los gases considerados son pequeñas<sup>(38)</sup>. Sin embargo, hay que hacer notar que si la temperatura varía sobre un intervalo más amplio que el mencionado (30 - 50°C) o se consideran otros pares de gases con mayor diámetro cinético, que incrementen la energía de activación necesaria para la permeación ( $E_P$ ), entonces el efecto de temperatura será relevante, ocasionando un desplazamiento significativo en la posición de la línea que define el límite de desempeño. Dado que el coeficiente de difusión es generalmente más sensible a la temperatura con lo que la permeabilidad aumentará.

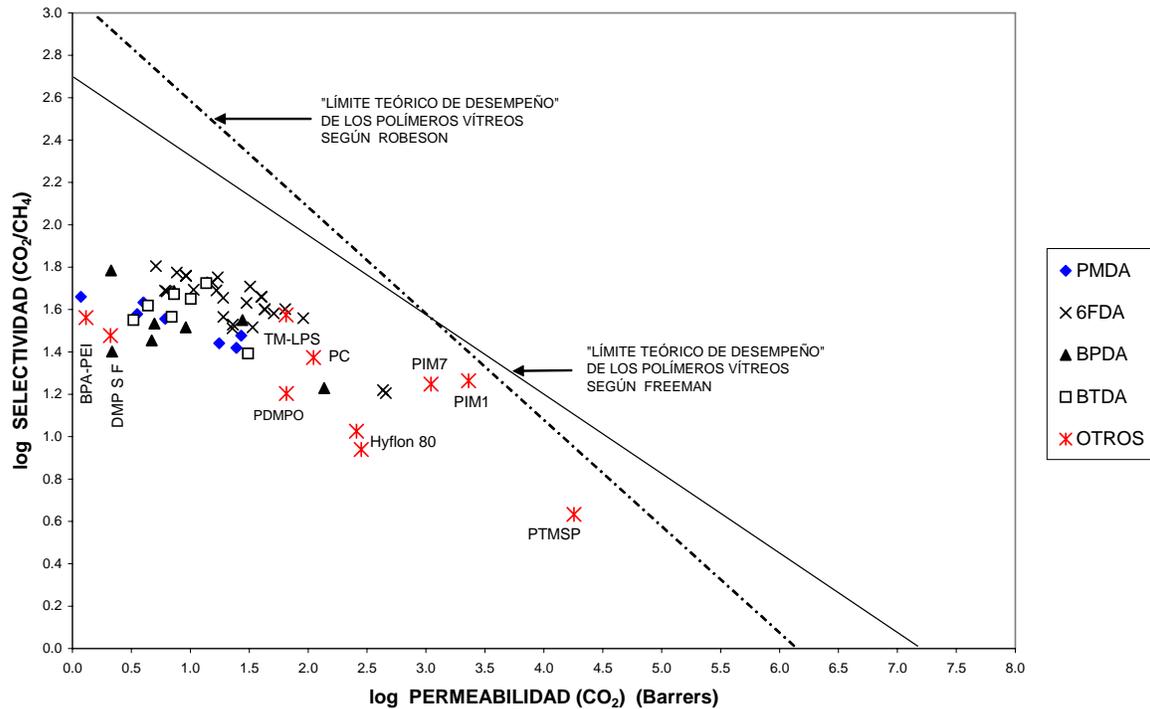
Con respecto a la presión ( $p$ ), los coeficientes de permeabilidad son esencialmente independientes de las diferencias de presión ( $\Delta p$ ), o tienden a disminuir ligeramente con un incremento en  $\Delta p$  (particularmente para el  $CO_2$ ). La dependencia del coeficiente de permeabilidad  $P$ , respecto a  $\Delta p$  se ha representado mediante relaciones isotérmicas reportadas como una función de dos constantes cuyos valores son específicos para cada sistema gas/polímero y que normalmente se obtienen a partir del mejor ajuste de los datos experimentales<sup>(39)</sup>.

Para la mayoría de los polímeros contenidos en la Tabla 5.4, un análisis de la fracción de volumen libre (FFV) revela que las poli(imidas) que tienen un intervalo más amplio de FFV, corresponden también a aquellas cuya posición es más cercana a la línea que representa el límite superior de desempeño de los polímeros.

Las PI's derivadas de los dianhídridos 6FDA, tienen valores de FFV entre 0.15 y 0.27, aquéllas derivadas de los dianhídridos BPDA y BTDA tienen valores que están entre 0.12 y 0.17 y finalmente, las derivadas del dianhídrido piromelítico PMDA, tienen valores de FFV, entre 0.11 y 0.19 (Figuras 5.6 – 5.8). También, de acuerdo con estas figuras, puede identificarse el comportamiento siguiente:

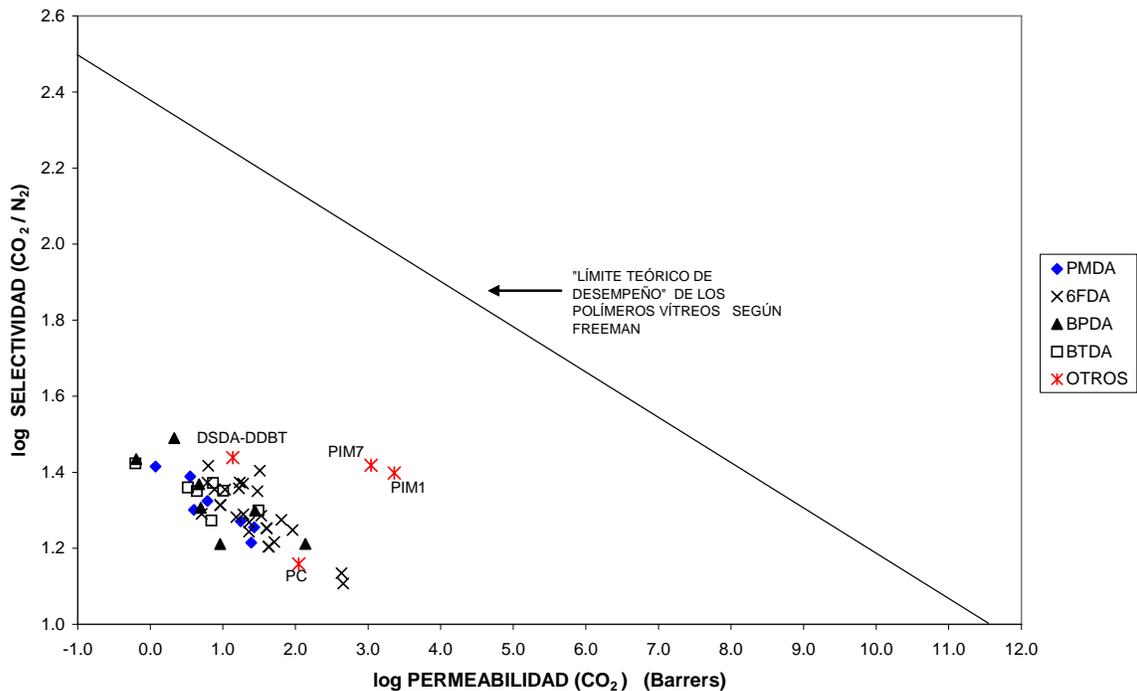
a).- La selectividad ( $\alpha$ ) para la separación de la mezcla  $CO_2/CH_4$  fluctúa entre 17 y 64; estos valores son muy grandes con respecto a los valores de selectividad observados en la separación de  $CO_2/N_2$  y  $N_2/CH_4$ , cuyos valores oscilan entre 12 y 30 para  $CO_2/N_2$  y entre 1 y 3 para  $N_2/CH_4$ . A este respecto, la Figura 5.7 muestra la línea límite para la separación de dióxido del carbono y nitrógeno, mientras que la Figura 5.8 ilustra el caso del nitrógeno y el metano. Ambas separaciones representan casos bastante difíciles, para hacer predicciones basadas en este modelo, porque en ambas separaciones  $CO_2/N_2$  y  $N_2/CH_4$  las especies tienen tamaños muy similares (ver  $\Delta d_{KT}$  en la Tabla 5.5), así que sus solubilidades pueden variar significativamente dependiendo de las interacciones específicas entre el polímero y el penetrante. Además del efecto de "cribado molecular" que en los polímeros vítreos es mayor, conforme se incrementa la diferencia entre el

tamaño de las moléculas penetrantes. La línea que define el límite de desempeño en la separación, esta muy alejada de las posiciones de los datos experimentales, como se demostró en estos dos casos.



**Figura 5.6.-** Relación entre Log  $\alpha$  ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) y Log  $P(\text{CO}_2)$  en polímeros vítreos de poli(imida) y la ubicación del límite teórico de desempeño definido empíricamente por Robeson<sup>(30)</sup> (-.-.-) y a partir del modelo de Freeman<sup>(28)</sup> (\_\_\_).

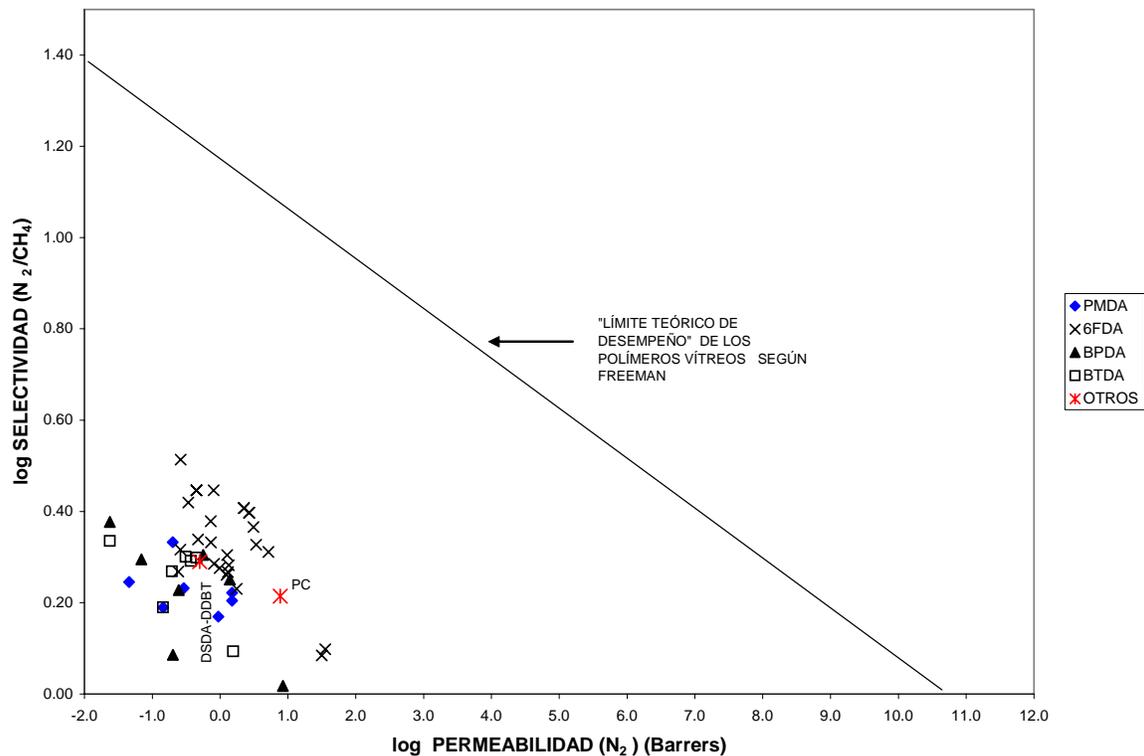
b).- Las membranas de poli(imida) son más permeables al nitrógeno que al metano,  $(\alpha) (\text{N}_2/\text{CH}_4) > 1$  lo que es particularmente interesante, ya que una selectividad mayor al  $\text{N}_2$ , con respecto al  $\text{CH}_4$ , tiene utilidad para la remoción de nitrógeno del gas natural en operaciones de recuperación secundaria en la explotación de hidrocarburos. En particular, la membrana 6FDA-6FmDA [derivada del 4, 4'(hexafluoro-isopropiliden) dianhidrido diftálico y 4, 4'(hexafluoro-isopropiliden) dianilina], exhibe la selectividad  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  más alta [  $(\alpha) (\text{N}_2/\text{CH}_4) = 3$  ]



**Figura 5.7.-** Relación entre Log  $\alpha$  ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) y Log  $P(\text{CO}_2)$  en polímeros vítreos de poli(imida) y la ubicación del límite teórico de desempeño, definido a partir del modelo de Freeman<sup>(28)</sup>.

En la Tabla 1-A.2 del Apéndice 2 se incluye la estructura general de las poli(imidas), además de la estructura química de los precursores, dianhídridos y diaminas, que corresponden a los acrónimos listados en la Tabla 5.4. Adicionalmente, también en el Apéndice 2, se incluye la Tabla 2-A.2, en la que se presenta la estructura química de otros polímeros citados en este análisis.

La teoría de Freeman establece que para el caso de gases permanentes i.e,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y  $\text{CH}_4$ , el tamaño del penetrante puede estimarse mediante su diámetro cinético ( $d_{KT}$ ), definido como el tamaño de la ventana más pequeña de un zeolita que permite el paso de la molécula de gas<sup>(40)</sup>, siempre que  $d_{KT} < 4.4 \text{ \AA}$ .



**Figura 5.8.-** Relación entre  $\text{Log } \alpha (\text{N}_2/\text{CH}_4)$  y  $\text{Log } P(\text{N}_2)$  en polimeros vítreos de poli(imida) y la ubicación del límite teórico de desempeño, definido a partir del modelo de Freeman<sup>(28)</sup>.

En el marco de esta teoría, la pendiente ( $\lambda_{A/B}$ ) y la ordenada al origen ( $\text{Ln } \beta_{A/B}$ ) de la línea que define el límite superior de desempeño de los polimeros en procesos de transferencia de masa, pueden determinarse conforme a la ecuación 4.12. En la Tabla 5.5 se presentan los parámetros que definen el límite teórico de desempeño de las poli(imidas) respecto a la relación de dependencia entre su permeabilidad y selectividad, es decir, los valores de ( $\lambda_{A/B}$ ), ( $\text{Log } \beta_{A/B}$ ) y la diferencia entre los diámetros cinéticos ( $\Delta d_{KT}$ ), de las mezclas binarias de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ .

**TABLA 5.5.-** Parámetros para la separación de mezclas de gases permanentes: Pendiente ( $\lambda_{A/B}$ ) (ec. 4.14) y Ordenada al Origen ( $\text{Log } \beta_{A/B}$ ) (ec. 4.15) de las líneas que definen el límite de desempeño (ec. 4.12) y diferencias entre sus diámetros cinéticos ( $\Delta d_{KT}$ ).

MEZCLA DE GASES A/B	PENDIENTE $\lambda_{A/B}$	ORDENADA-ORIGEN $\text{Log } \beta_{A/B}$	$\Delta d_{KT}$ [Å]
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.37529	2.68	0.5
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0.21667	2.52	0.34
N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.13036	1.39	0.16

En la Tabla 5.5 se observa que existe una relación de proporcionalidad entre la diferencia de los diámetros cinéticos de las especies a separar, la pendiente y la ordenada al origen correspondientes. A una disminución en la diferencia entre los diámetros cinéticos, corresponde también una disminución en la pendiente y en el valor de la ordenada al origen de la línea que define el límite teórico de separación, lo que bien puede relacionarse con la dificultad para efectuar la misma, dado que, observando las Figuras 5.6 a 5.8, es notable que entre mas grande es el valor de  $\Delta d_{KT}$ , las poli(imidas) consideradas en el análisis, se aproximan mas al límite teórico de desempeño y la distancia entre la nube de polimeros y la frontera de desempeño, es menor.

En el cálculo de la selectividad a la solubilidad por medio de la ecuación (4.20), para el caso de la mezcla N<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub>, se utilizó el valor absoluto de la diferencia entre las temperaturas de Lennard-Jones reportadas en la Tabla 4.1, ya que la diferencia entre las condensabilidades de los penetrantes, es lo que determina su solubilidad. Las representaciones gráficas Log - Log permiten observar la línea que define el límite de desempeño y la correlación de datos entre  $\text{Log } \alpha_{ij}$  y  $\text{Log } P_i$  para la separación de gases ligeros.

La Figura 5.6, presenta la relación entre  $\text{Log } \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$  y  $\text{Log } P_{\text{CO}_2}$  para la separación de CO<sub>2</sub> de mezclas con metano, mediante el uso de polímeros vítreos de poli(imida). El límite teórico de desempeño se determinó mediante la utilización de la teoría descrita en la sección 4.1 del Capítulo 4.

Con propósitos comparativos se incluyeron otros polímeros en las Figs. 5.6 y 5.7. Se consideraron los polímeros PIM1 y PIM7<sup>(35)</sup>, un nuevo tipo de materiales con microporosidad intrínseca y  $V_F$  suficiente; con espacios moleculares de tamaño efectivo inferior a un tamaño molecular aproximado de 2nm.

PIM1 y PIM7 no ofrecen libertad rotacional alguna a lo largo de la cadena principal del polímero, porque no existen uniones sencillas (enlaces) en las que la rotación pueda ocurrir, pero a ciertos intervalos a lo largo de la cadena se localiza un átomo de C tetraédrico, compartido entre dos anillos que contribuyen a la existencia de un doblez pronunciado de la cadena. La permeación de gases a través de estos polímeros se entiende en términos del modelo de solución-difusión para los cuales el coeficiente de permeabilidad se expresa por medio de la ecuación (4.4).

También se incluyeron los polímeros clásicos que son extremadamente permeables, i. e, poly(1-trimetilsilil-1-propino) PTMSP, y el poly(tetrametil bis L sulfona) TM-LPS, que fueron señalados como materiales clave en los gráficos de Robeson<sup>(30)</sup>. Debe notarse que la posición de la línea de frontera que define el límite superior en el caso de los gráficos de Robeson fue elegida a partir del mejor ajuste visual para estos datos.

De acuerdo con la Figura 5.6, es interesante notar que las poli(imidas) que contienen grupos fluorados en ambas entidades monoméricas, dianhídrido y diamina, muestran valores de selectividad elevados y en consecuencia, valores de permeabilidad pequeños. Tal es el caso de la poliimida 6FDA-6FmDA cuya selectividad y coeficiente de permeabilidad se muestran en la Tabla 5.6. Contrariamente las poliimidias 6FDA-TeMPD y 6FDA-mTrMPD obtenidas a partir del mismo dianhídrido fluorado y el 2,3,5,6 tetrametil,1,4fenilen diamina y la 2,4,6 trimetil,1,3fenilen diamina respectivamente, mejoran en casi 90 veces su permeabilidad al CO<sub>2</sub>, con la consecuente pérdida en selectividad, que es disminuida en aproximadamente 4 veces. (Ver Tabla 5.6).

Se deduce que en la definición de la capacidad de una membrana para ser “selectiva” a determinado componente de la mezcla, las interacciones de grupos específicos presentes en la cadena polimérica juegan un papel muy importante. No obstante que las poliimidias 6FDA-TeMPD y 6FDA-mTrMPD tienen menor FFV (0.182) que 6FDA-6FmDA (FFV = 0.225), con las primeras se obtienen permeabilidades mucho mayores al CO<sub>2</sub>, hecho que contradice la suposición de que a mayor fracción de volumen libre, mayor permeabilidad y viceversa. La poli(imida) 6FDA-6FmDA con mayor FFV, reporta grados de permeabilidad menores, no obstante su elevada fracción de volumen libre.

Respecto a los polímeros con microporosidad intrínseca PIM-1 y PIM-7 en la Figura 5.6, estos se localizaron cerca de la línea límite, y les correspondieron valores promedio de permeabilidad y selectividad, mientras que los polímeros TM-LPS y PTMSP se situaron a mayor distancia de la línea de frontera de acuerdo con este análisis. El polímero ultrapermeable, PTMSP, muestra la selectividad ( $\alpha_{CO_2/CH_4}$ ) más baja, de acuerdo con la Tabla 5.6.

La línea que define el límite teórico de desempeño, obtenida en este análisis para la mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (Figura 5.6), cuya pendiente esta definida en función de los tamaños de los penetrantes, modificó su posición respecto a lo reportado por Robeson <sup>(30)</sup>. Así, el valor de su ordenada al origen ( $\text{Log } \beta_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 2.689$ ) es más pequeño que el valor anteriormente reportado ( $\text{Log } \beta_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 3.17$ ), pero con una intersección en el eje de las abscisas mayor ( $\text{Log } P_{\text{CO}_2} = 7.1669$  barrers) con respecto al valor reportado antes por este mismo autor: ( $\text{Log } P_{\text{CO}_2} = 6.17$  barrers). Esto significa una pendiente menor en la línea de frontera, que disminuye el valor máximo de selectividad teórica y aumenta por lo tanto, el valor teórico de permeabilidad.

En la Tabla 5.6 se presentan los polimeros más cercanos a la línea de frontera de desempeño, después de la utilización de la aproximación teórica <sup>(28)</sup>.

**TABLA 5.6.-** Materiales clave, ubicados mas cerca de la frontera de desempeño para la separación de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , de acuerdo con la teoría de Freeman <sup>(28)</sup>.

POLÍMERO	$\alpha$ ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ )	P ( $\text{CO}_2$ ) Barrers	Referencia
PTMSP	4.3	18,000	[30]
PIM 1	18.40	2,300	[35]
PIM 7	17.74	1,100	[35]
6FDA-TeMPD	16.03	456.03	[23, 27]
6FDA-mTrMPD	16.59	430.52	[27]
TM-LPS	37.6	65	[30]
6FDA-6FmDA	63.67	5.105	[45]

La Figura 5.7 presenta la relación entre  $\text{Log } (\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2})$  (selectividad de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) y  $\text{Log } P_{\text{CO}_2}$  (permeabilidad del  $\text{CO}_2$ ), con la posición exacta de la línea que define el límite teórico para las PI's seleccionadas. Debe notarse que ninguna correlación se había reportado antes para la separación de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  incluido el análisis de Robeson (1994) para membranas poliméricas <sup>(30, 41)</sup>. Tampoco se había reportado con anterioridad la posición del límite superior para esta mezcla de gases <sup>(42)</sup>. La Figura 5.7, muestra los mejores resultados para esta separación utilizando membranas de poli(imida). Se observa que los polímeros PIM-1 y PIM-7 se localizan más cerca del límite teórico que las mismas PI's, cuya posición está bastante alejada del límite mencionado. En la Tabla 5.5 se presentan los valores de la intersección y pendiente de la línea límite para la separación de la mezcla gaseosa  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

Adicionalmente, la Figura 5.8 muestra la relación correspondiente entre  $\text{Log } (\alpha_{\text{N}_2/\text{CH}_4})$  y  $\text{Log } P_{\text{N}_2}$ , para la separación de la mezcla  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ . Al igual que en la separación de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mediante membranas de polímero, no existía ninguna correlación reportada, por lo que ésta se determinó en este trabajo mediante la aplicación de la teoría presentada en el Capítulo 4. Para este caso, se obtuvo que la línea de frontera se localiza muy lejos de los polímeros considerados (lo que puede interpretarse como muchas posibilidades de estructuras químicas que ocupen posiciones más cercanas al límite) observándose que las poli(imidas) que contienen grupos fluorados en su cadena se ubican más cerca de la línea que define el límite de desempeño<sup>(42)</sup>.

En este caso, los datos de transporte disponibles para la separación de la mezcla  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  en PIM-1 y PIM-7 son atípicos, inclusive contrarios a lo reportado para membranas densas, en las que  $\text{CH}_4$  es menos permeable que  $\text{N}_2$ . Sin embargo, para las membranas con microporosidad intrínseca (PIM), se reporta una mayor selectividad hacia  $\text{CH}_4$ , por lo que sus propiedades de transporte no son comparables con los materiales considerados en este análisis y por ello no fueron incluidas en la Figura 5.8.

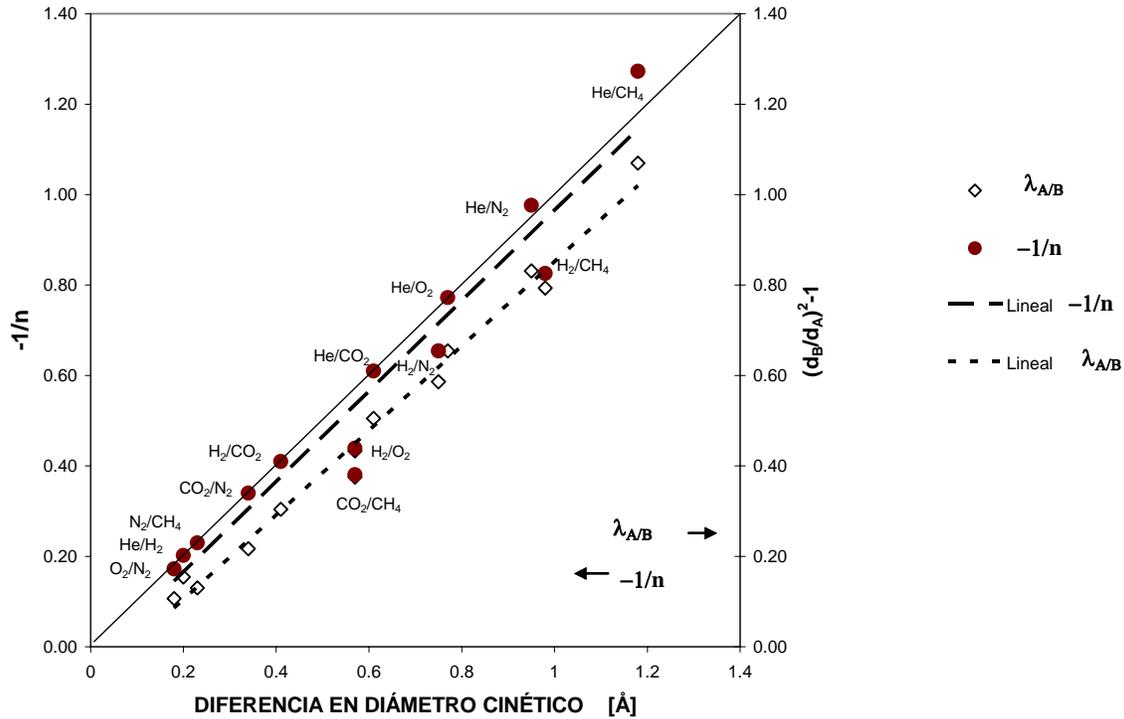
En este análisis la presión de salida se consideró despreciable respecto a la presión de entrada, de manera que la selectividad ideal (cociente de las permeabilidades individuales de los gases), se aproxima a la selectividad (valor del coeficiente de permeabilidad del gas más permeable dividido entre la permeabilidad del menos permeable).

La ecuación 4.21, contiene el parámetro ajustable ( $f$ ). Con el propósito de simplificar, este parámetro se restringió a un valor constante para todas las mezclas binarias y su valor se determinó mediante el procedimiento de minimización de mínimos-cuadrados, considerando una temperatura experimental de  $298^\circ \text{K}$ . El valor de  $f$  es igual a  $12.6 \text{ Kcal/mol}$ <sup>(28)</sup>. Sin embargo, no existe ninguna razón, para suponer que este parámetro tenga un valor único y universal, como el que se utiliza en este trabajo.

Tal y como en el caso de Robeson, se verificó la existencia de una tendencia lineal entre la pendiente obtenida a partir del modelo de Freeman ( $\lambda_{A/B}$ ) en función de la diferencia del diámetro cinético de la mezcla binaria de gases,  $\Delta d_{ij} = (d_B - d_A)$ . La Figura 5.9, muestra esta relación para los pares  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  y otras mezclas binarias de gas ligeros.

La tendencia lineal entre  $(-1/n)$  vs.  $\Delta d_{ij}$  del modelo de Robeson<sup>(30, 41)</sup> es más cercana a la línea diagonal, lo que indica que existe casi coincidencia entre ambos parámetros. Sin embargo, el valor de la pendiente ( $\lambda_{A/B}$ ) de Freeman, obtenida a partir de la ecuación (4.14) para los diferentes pares de gases, presenta un buen ajuste lineal cuando se grafica en función de  $\Delta d_{ij} = (d_B - d_A)$ , cumpliéndose que la

distancia a la diagonal disminuye conforme la relación  $\left| (d_B + d_A)/d_A \right|^2$  tiende a la unidad, en cuyo caso  $(\lambda_{A/B}) = (d_B - d_A)$ .



**Figura 5.9.-** Diferencia en Diámetro Cinético  $\Delta d_{KT} = (d_B - d_A)$  en función de las pendientes de Freeman<sup>(28)</sup> ( $\lambda_{A/B}$ ) y Robeson<sup>(30)</sup> ( $-1/n$ ) para las mezclas (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y (N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) y algunos otros pares de gases permanentes.

Para cada separación de mezclas binarias de gases por el mecanismo de solución-difusión, puede definirse mediante la ecuación 4.12, una línea de frontera o límite de desempeño de los materiales poliméricos. La mayoría de los polímeros vítreos se localizan por debajo de esa línea; así, materiales poliméricos con combinaciones de permeabilidad/selectividad por encima y a la derecha de esta línea, son excepcionalmente raros.

La localización de la línea de frontera parece independiente de la estructura del polímero, pero se subordina a las propiedades intrínsecas de los gases involucrados, así como a sus condensabilidades relacionadas a la temperatura de ebullición, temperatura crítica y temperatura de Lennard-Jones ( $T_b$ ,  $T_c$  y  $T_{L-J}$ ), así como a la diferencia del tamaño molecular, ( $\Delta d_{KT}$ ).

A partir de este análisis y de acuerdo con la información presentada en la Tabla 5.5 y la Figura 5.9, si el tamaño molecular de los componentes en las mezclas binarias es semejante, entonces la diferencia entre sus diámetros cinéticos será pequeña, de modo que entre mas pequeña, más complicada será la separación y por consiguiente, la pendiente de la línea que define el límite de desempeño también será menor.

Con la información que se presenta en este trabajo, referente a la separación de los sistemas binarios de gases: (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y (N<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub>) mediante el mecanismo de solución–difusión en membranas de poliimida, se preparó el artículo:

**“On the limits of gas separation in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixtures using polyimide membranes” que ya ha sido publicado en el Journal of Membrane Science, Vol. 293, Num. 1-2, Abril (2007), pags. 53-65.**

Disponible en archivo PDF en la liga DOI (Digital Object Identifier):  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.034>

Esta publicación se incluye en el Apéndice 3 de este trabajo de tesis.

---

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> T. Kawai, Y. Moo-Lee, A. Higuchi, K. Kamide. Separation of Mixed Gases Through Polymeric Membranes, *J. Membrane Sci.* 126 (1997) 67-76.
- <sup>2</sup> T. Nakagawa, in *Industrial Application of Membranes for Gas Separation in Japan*. in D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii (Eds.), in *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL., (1994), Chap. 9, pp. 399-433.
- <sup>3</sup> A. K. Fritzsche and J. E. Kurz in *Handbook of Industrial Membrane Technology*, M. C. Porter, (Ed.), Noyes Publication (1990).
- <sup>4</sup> T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, Ultrapermeable, Reverse-Selective Nanocomposite Membrane, *Science*, 296, (2002), 519-522.
- <sup>5</sup> K. Ghosal, B. D. Freeman, *Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview*. *Polymers for Advanced Technologies*, Volume 5, Number 11, pp. 673-697, Nov (1994)
- <sup>6</sup> H. Ohaya, V. Kudryavtsev, S. Semenova. *Polyimide Membranes. Applications, Fabrications, and Properties*. Gordon and Breach Publishers, (1996).
- <sup>7</sup> R. E. Kesting, A. K. Fritzsche. *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley & Sons, Inc. Chapter III, 144-151, (1993).
- <sup>8</sup> D. Likhatchev, C. Gutierrez, I. Kardash, R. Vera. Soluble aromatic PI's based on 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Hexafluoropropane: Synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, 725-735, (1996)
- <sup>9</sup> Yu-Sheng Hsieh, Chii-Rong Yang, Guang-Yeu Hwang Yu-Der Lee. Preparation of organic soluble polyimides and their applications. *Macromol. Chem. Phys.* No. 11, Vol. 202, 2394-2401, (2001).
- <sup>10</sup> Yong Ding, B. Bikson and J.K.Nelson; Polyimide membranes derived from Poly(amic acid) salt precursor polymers. 1. Synthesis and Characterization. *Macromolecules*, 35, pp. 905-911, (2002).
- <sup>11</sup> W. M. Lee, Selection of Barrier Materials from Molecular Structure. *Polymer Engineering and Science*, 20, 65-69, (1980).
- <sup>12</sup> M. Salame, Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers. *Polymer Engineering and Science*, 26, 22, 1543-1546, Dec. (1986).
- <sup>13</sup> L. Jia, J. Xu, A Simple Method for Prediction of Gas Permeability of Polymers from Their Molecular Structure. *Polymer Journal*, 23, 5, 417-425, (1991).
- <sup>14</sup> D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier(1990).

- <sup>15</sup> Y. Park, D.R. Paul, Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method. *Journal of Membrane Science*, 125, (1997), 23-39
- <sup>16</sup> M. L. Cecopieri-Gómez M. S. Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Fac. Química, Cálculo Teórico y Experimental del Parámetro de Solubilidad en los Polímeros, (1998).
- <sup>17</sup> M. L Cecopieri-Gómez,., J. Palacios-Alquisira, , *Revista de la Sociedad Química de México.*, (2001), Vol. 45, No. 2, 82-88.
- <sup>18</sup> K. Y. Chun, S. Jang, H. Kim, Y. Kim, H.S.Han, Y. Joe., *Journal of Membrane Science*, 169, (2000), 197-214.
- <sup>19</sup> K. Tanaka, Y. Osada, H. Kita, K. Okamoto. Permeability and Permselectivity of Polyimides With Large Aromatic Rings. *Journal of Polymer Sci., Part. B*, vol. 33, 1907-1915, (1995).
- <sup>20</sup> W. J: Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim, H. H. Hoehn, *Polymeric Membrane Materials For Solution-Diffusion Based Permeation Separations Progress in Polymer Science.*, Vol. 13, 339-401, (1988).
- <sup>21</sup> C. Staudt-Bickel, W. Koros, Olefin Paraffin Gas Separations With 6FDA-Based Polyimide Membranes. *Journal of Membrane Sci.* 170, 205-214, (2000).
- <sup>22</sup> L. M. Costello, W. Koros, Thermally Stable Polyimide Isomers For Membrane-Based Gas Separations At Elevated Temperatures. *Journal of Polymer Sci., B, Polym. Phys.* Vol. 33, 135-146, (1995).
- <sup>23</sup> W. H. Lin., T-S Chung, Gas permeability, Diffusivity, Solubility, and Aging Characteristics of 6FDA-Durene Polyimide Membranes. *Journal of Membrane Science*, 186, (2001), 183-193.
- <sup>24</sup> K. Tanaka, A. Taguchi, J. Hao, H. Kita, K. Okamoto. Permeation And Separation Properties Of Polyimide Membranes To Olefins And Paraffins. *Journal of Membrane Sci.* 121 (1996), 197-207.
- <sup>25</sup> K. Tanaka, H. Kita, Okano. Permeability and Permselectivity of gases in Fluorinated and non-Fluorinated Polyimides, *Polymer* 33, No. 3, 585, (1992)
- <sup>26</sup> J. Zhang, J. Lu, W. Liu, Q. Xue. Separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Through Two Types of Polyimides Membrane. *Thin Solid Films*, 340 (1999), 106-109.
- <sup>27</sup> K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, K-I Okamoto. Effect Of Methyl Substituents On Permeability And Permselectivity Of Gases In Polyimides Prepared From Methyl Substituted Phenylenediamines. *Journal of Polymer Science, Part B, Polym. Phys.* Vol. 30, 907-914, (1992).
- <sup>28</sup> B. D. Freeman, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, 32 (1999), 375.
- <sup>29</sup> B. D. Freeman and I. Pinnau, *Polymeric Materials for Gas Separations*, in *Polymeric Membranes for Gas and Vapor Separations: Chemistry and Materials Science*, Edited by B.D. Freeman and I. Pinnau, ACS Symposium Series Volume 733, American Chemical Society, Washington, DC, (1999), pp. 1-27.
- <sup>30</sup> L. M. Robeson, Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membrane Sci.* 62 (1991) 165.
- <sup>31</sup> A. Singh, W. J. Koros. Significance of Entropic Selectivity for Advanced Gas Separation Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), 1231.

- <sup>32</sup> T. A. Babari, W. J. Koros, D. R. Paul, Gas Transport in Polymers Base on Bisphenol A., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 26 (1988) 709.
- <sup>33</sup> R. W. Baker, J. G. Wijmans, Membranes Separation of Organic Vapors from Gas Streams, in D. R. Paul, and Y. P. Yampol'skii, Eds, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Inc., (1994), pp 357-364.
- <sup>34</sup> D. Ayala, A. E. Lozano, J. de Abajo, C. García-Pérez, J. G. de la Campa K. V. Peinemann, B. D. Freeman, R. Prabhakar. Gas Separation Properties of Aromatic Polyimides, *J. Membrane Sci.*, 215 (2003) 61.
- <sup>35</sup> P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch. Gas Separation Membranes From Polymers Of Intrinsic Microporosity, *J. Membrane Sci.*, 251 (2005) 263.
- <sup>36</sup> R. S. Prabhakar, B. D. Freeman, I. Roman, Gas and Vapor Sorption and Permeation in Poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene), *Macromolecules*, 37 (2004) 7688.
- <sup>37</sup> R. Wang, S. S. Chan, Y. Liu, T. S. Chung, Gas Transport Properties Of Poly(1,5-Naphtalene-2,2'Bis(3,4-Phtalic) Hexafluoropropane) Diimide) 6FDA-1,5-NDA) Dense Membranes. *J. Membrane Sci.*, 199 (2002) 191.
- <sup>38</sup> R. L. Burns, W. J. Koros., Defining the Challenges for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Separation Using Polymeric Membranes. *Journal of Membrane Sci.*, 211 (2003) 299-309.
- <sup>39</sup> S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto. Structure/Permeability Relationships of Polyimide Membrane. Applications To The Separation Of Gas Mixtures. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys, Ed.*, 27, (1989) 1887.
- <sup>40</sup> D. W. Breck Zeolita Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, NY., (1974), Chap 8, p 636.
- <sup>41</sup> L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C. F. Tien, High Performance Polymers for Membrane Separation *Polymer* 35 (1994) 23 4970.
- <sup>42</sup> M. L., Cecopieri-Gómez; J. Palacios-Alquisira; J. M. Domínguez, On The Limits Of Gas Separation In CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> And CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Binary Mixtures Using Polyimide Membranes. *Journal of Membrane Science* 293, Issues 1-2, p 53-65 (2007).
- <sup>43</sup> T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, K. C. O'Brien. Relationship Between Gas Separation Properties And Chemical Structure In A Series Of Aromatic Polyimides. *J. Membrane. Sci.*, 37 (1988) 45.
- <sup>44</sup> C. Staudt-Bickel, W. J. Koros, Improvement Of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Characteristics Of Polyimides By Chemical Crosslinking. *J. Membrane. Sci.*, 155 (1999) 145.
- <sup>45</sup> M. R. Coleman, W. R. Koros, Isomeric Polyimides Based On Fluorinated Dianhydrides And Diamines For Gas Separation Applications, *J. Membrane Sci.*, 50 (1993) 285.
- <sup>46</sup> K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai. Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides Prepared from 4, 4'-Diaminotriphenylamine. *Polym. J.*, 24, (1992), 451-457.
- <sup>47</sup> M. Langsam. Polyimides for Gas Separation. Chapt. 22, pp. 697.
- <sup>48</sup> K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, Y. Kusuki, Gas Permeability and Permselectivity in Homo and Copolyimides from 3, 3',4, 4'-Biphenyl-tetracarboxylic Dianhydride and 3, 3'- and 4, 4'-Diaminodiphenylsulfones of *Polym. J.* 22, (1990), 381-385.
- <sup>49</sup> M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, D. R. Paul. Fluorinated Polycarbonates for Gas Separations Applications, *J. Membrane Sci.*, 46 (1989) 93.

50 T. A. Babari, W. J. Koros, D. R. Paul, Polymeric Membrane Base on Bisphenol-A for Gas Separations *J. Membrane Sci.*, 42 (1989) 69.

51 J. S. McHattie, W. J. Koros, D. R. Paul, Gas Transport Properties of Polysulfones. 1. Role of Symetry of Methyl Group Placement on Bisphenol Rings. *Polymer*, 32 (1991) 840.

# 6

---

## CONCLUSIONES

---

### 6.1 RESPECTO AL MÉTODO UTILIZADO PARA ESTIMAR EL COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD A PARTIR DE LA ESTRUCTURA.

Como se mencionó anteriormente, los criterios para la selección de un polímero como material específico para utilizarse en una separación selectiva de gases, son diversos y complejos. Influyen sus propiedades termo-mecánicas y otros factores, como la reproducibilidad en la manufactura, la tolerancia a ciertos ambientes o contaminantes y consideraciones económicas, sin olvidar la velocidad de permeación y la selectividad, que continúan siendo las características más importantes.

Tomando en cuenta la velocidad de permeación y la selectividad, como ya se detallo en el capítulo 3, se han desarrollado algunos métodos de predicción de estas propiedades basados en diferentes teorías fundamentales que emplean el concepto de volumen libre con ciertas variantes, como su relación con otras cantidades como la densidad de energía cohesiva, el peso molecular o el volumen molar del polímero.

Con base en los resultados presentados en la sección 5.1 podemos concluir que:

- **El modelo de permeabilidad de Lee es el ofrece el mejor ajuste lineal de los datos de permeabilidad experimental analizados.**

➤

y de acuerdo con ello:

- **Es posible estimar con suficiente aproximación, el coeficiente de permeabilidad de gases permanentes como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  en poli(imidas).**

Considerando la estructura química, calculando su correspondiente volumen libre específico (SFV), y haciendo uso de las constantes  $a_2$  y  $b_2$  determinadas para el

---

modelo, (mismas que corresponden a la ordenada al origen y a la pendiente de la respectiva tendencia lineal), calcular la permeabilidad P.

La teoría recopilada y discutida en este trabajo puede utilizarse para modelar separaciones de mezclas binarias de gases permanentes, con propósitos predictivos o comparativos.

## 6.2 RESPECTO AL LÍMITE TEÓRICO DE SEPARACIÓN

Lo más sobresaliente de este trabajo está representado por la definición de la posición de la línea que define el límite teórico de separación:

- **En el caso de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , corrección al previamente establecido por Robeson, a partir del mejor ajuste visual.**
- **Y en los casos de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ , determinación de los parámetros que definen el límite teórico de desempeño de los polímeros en estas separaciones, los cuales no estaban reportados.**

Así mismo, este desarrollo puede explicar los resultados experimentales permitiendo correlaciones con la micro-estructura del material utilizado o de nuevos materiales, empleados como membranas de separación.

- **La mayoría de los polímeros se localizan por debajo de la línea que define o limita el desempeño de los materiales poliméricos en aplicaciones de separación de gases por solución-difusión.**

Los materiales ubicados por encima y a la derecha de este límite, son excepcionalmente raros y constituyen un motivo de interés y de estudio.

Una vez establecida la frontera teórica contando con datos de permeabilidad experimental, o estimada a partir de la estructura química del material:

- **Es posible conocer valores de selectividad esperada, de manera que se puede anticipar si el material investigado se acercará a la frontera de desempeño o bien si tendrá propiedades de transporte promedio y si estas serán adecuadas para el uso planeado.**

La línea de frontera es independiente de la estructura del polímero, pero está subordinada a las propiedades intrínsecas de los gases que componen la mezcla, y su posición dependerá de la diferencia en los tamaños moleculares de las especies involucradas y de las interacciones polímero-disolvente.

Resumiendo, se determinó el límite teórico de separación de  $N_2$  y  $CO_2$  de una mezcla de gas natural, demostrando la factibilidad de separación y enriquecimiento en metano de la mezcla de interés mediante membranas de (poli)imida.

Se seleccionó el modelo de permeabilidad de Lee como el más adecuado para predecir las propiedades de transporte (P), en (poli)imidias. La ventaja principal del modelo seleccionado radica en que es predictivo, ya que los parámetros que utiliza están directamente relacionados con la estructura química del polímero, por lo que se puede aplicar al estudio de las relaciones estructura/permeabilidad.

La separación de mezclas binarias de gases permanentes es un problema práctico cuya eficiencia de separación, depende de la diferencia entre los diámetros cinéticos de las especies involucradas, entre mas próximos en tamaño, mas difícil será la separación.

No hay que perder de vista que las predicciones basadas en este modelo bastante sencillo, son afectadas de manera significativa por las interacciones específicas entre el polímero y el penetrante. De cualquier forma, las alternativas de predicción aquí ofrecidas representan una solución práctica, en la estimación de los valores de permeabilidad y la evaluación del desempeño en la separación utilizando tal o cual estructura polimérica.

---

# APÉNDICE 1

**TABLA 1-A.1-** Contribuciones Individuales De Grupo, Para La Estimación Del Volumen Molar De Los Polímeros, De Acuerdo Con Van Krevelen

**TABLA 2A.1-** Contribuciones Individuales De Grupo, Para La Estimación De La Masa Molar Y Volumen Molar De Van Der Waals De Los Polímeros De Acuerdo Con Van Krevelen.

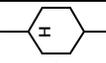
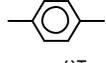
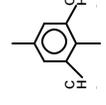
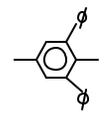
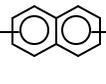
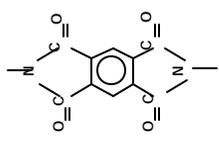
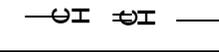
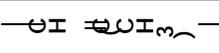
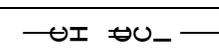
**TABLA 3A.1-** Algunos Valores De  $(\phi_i)$  Para El Cálculo Del Parámetro Permachor  $(\phi)$  Del Método De Salame, Para La Estimación De La Permeabilidad De Polímeros Amorfos Sin Orientación Preferencial. (Segmento en la cadena).

**TABLA 4A.1-** Algunos Valores De  $(\phi_i)$  Para El Cálculo Del Parámetro Permachor  $(\phi)$  Del Método De Salame, Para La Estimación De La Permeabilidad De Polímeros Amorfos Sin Orientación Preferencial. (Sustituyente en la cadena).

**TABLA 5A.1-** Factores Empíricos  $g_{NK}$ ,  $b_K$  Obtenidos A Partir Del Método De Park y Paul y Contribuciones Individuales De Grupo, Para La Estimación Del Volumen Molar De Los Polímeros, De Acuerdo Con Van Krevelen

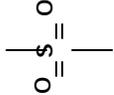
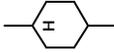
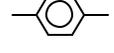
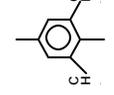
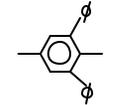
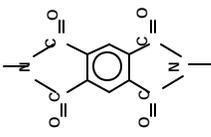
---

**TABLA 1-A.1- CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES DE GRUPO, PARA LA ESTIMACION DEL VOLUMEN MOLAR DE LOS POLÍMEROS, DE ACUERDO CON VAN KREVELEN <sup>(a)</sup>**

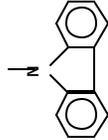
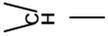
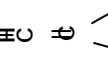
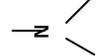
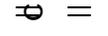
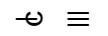
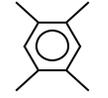
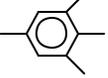
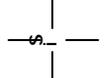
GRUPOS	$V_{ai}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{ci}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)	GRUPOS	$V_{ai}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{ci}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)
—CH <sub>2</sub> —	16.37	14.68	—SO <sub>2</sub> —	(32.5)	(29.0)
—CH(CH <sub>3</sub> )—	32.72	29.35	—CO—	al. 13.5 ar. 18.5	al. 12.25 ar. 16.8
—CH( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )—	65.44	58.69	—COO—	gen. 23.0 acril 20.5	gen. 21.5 acril 18.4
—CH( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )—	81.79	73.36	—OCOO—	31.0	27.0
—CH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )—	101.76	91.27	—CONH—	(21.0)	(18.7)
—CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	84.16	75.48	—OCONH—	(29.0)	(26.0)
—CH( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )—	102.1	91.55	—NHCONH—	(29.0)	(26.0)
—CH(OH)—	22.3	20.0	—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	67.5	60.6
—CH(OCH <sub>3</sub> )—	40.8	36.6		86.0	(77.0)
—CH(OCOCH <sub>3</sub> )—	52.4	47.0		69.0	62.0
—CH(COOCH <sub>3</sub> )—	56.85	51.0		65.5	59.0
—CH(CN)—	30.7	27.5		104.0	94.0
—CHF—	20.0	18.0		(208.0)	190.0
—CHCl—	30.0	27.3		(112.0)	100.0
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	49.0	44.0		151.0	135.0
—C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	100.5	90.0	—O—	al.(8.5) ar. ((8.0)	al. (7.9) ar. (7.1)
—C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )—	74.7	67.0	—NH—	(6.4)	(5.7)
—CF <sub>2</sub> —	23.7	21.0	—S—	17.3	15.5
—CFCl—	33.6	30.0	—S—S—	36.0	32.5
—CCl <sub>2</sub> —	40.1	36.0			
—  —	27.0	24.3			
—  —	43.0	cis 40.0 trans 37.0			
—  —	41.0	37.0			
—  —	25.0	23.0			

**TABLA 2-A.1- CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES DE GRUPO, PARA LA ESTIMACION DE LA MASA MOLAR Y VOLUMEN MOLAR DE VAN DER WAALS DE LOS POLÍMEROS DE ACUERDO CON VAN KREVELEN <sup>(a)</sup>**

*(Grupos divalentes).....*

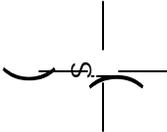
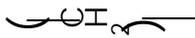
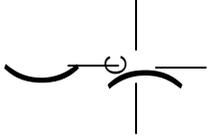
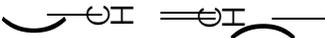
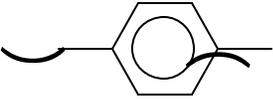
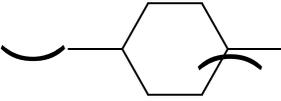
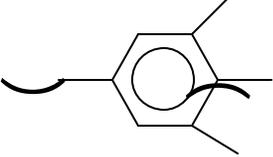
GRUPOS	$M_i$ (298) (g/mol)	$V_{wi}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)	GRUPOS	$M_i$ (298) (g/mol)	$V_{wi}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)
—CH <sub>2</sub> —	14.03	10.23		64.06	20.3
—CH(CH <sub>3</sub> )—	28.05	20.45	—COO—	44.01	15.2
—CH( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )—	56.11	40.9	—OCOO—	60.01	18.9
—CH( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )—	70.13	51.1	—CONH—	43.03	(13.0)
—CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	90.12	52.6	—OCONH—	59.03	(18.0)
—CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> )—	104.14	63.8	—NHCONH—	58.04	(18.0)
—CH(OH)—	30.03	14.8	—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	58.15	42.2
—CH(OCH <sub>3</sub> )—	44.05	25.5		82.14	53.3
—CH(OCOCH <sub>3</sub> )—	72.06	37.0		76.09	43.3
—CH(COOCH <sub>3</sub> )—	72.06	37.0		76.09	43.3
—CH(CN)—	39.04	21.5		104.14	65.6
—CHF—	32.02	12.5		228.28	130.0
—CHCl—	48.48	19.0		126.18	69.9
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	42.08	30.7		214.13	94.5
—C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	104.1	62.8	—O—	16.0	al. (5.5) ar. (5.0)
—C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )—	86.05	46.7	—NH—	15.02	(4.0)
—CF <sub>2</sub> —	50.01	14.8	—S—	32.06	10.8
—CFCl—	66.47	21.0	—S—S—	64.12	22.7
—CCl <sub>2</sub> —	82.92	27.8			
—CI—CI—	26.04	16.9			
—CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CI—	40.06	27.2			
—CI—C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> —CI—	60.49	25.7			
—C≡C—	24.02	16.1			
	28.01	al. 8.5 ar. 11.7			

**TABLA 2-A.1- (Continúa)...CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES DE GRUPO, PARA LA ESTIMACION DE LA MASA MOLAR Y VOLUMEN MOLAR DE VAN DER WAALS DE LOS POLÍMEROS DE ACUERDO CON VAN KREVELEN <sup>(a)</sup> (Grupos monovalentes y polivalentes)....**

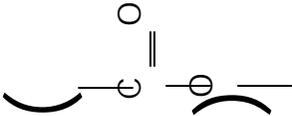
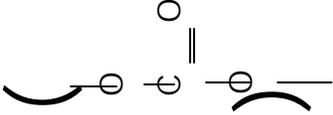
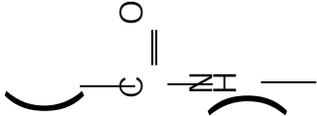
GRUPOS	$M_i$ (298) (g/mol)	$V_{wi}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)	GRUPOS	$M_i$ (298) (g/mol)	$V_{wi}$ (298) (cm <sup>3</sup> /mol)
Monovalentes				166.4	88.7
—H	1.008	3.44			
—CH <sub>3</sub>	15.03	13.67	Aromático ("3/2"-valente)		
—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43.09	34.1	<b>CH<sub>ar</sub></b>	13.02	8.05
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	57.11	44.35	<b>C<sub>ar</sub> (exo)</b>	12.01	5.55
—C ≡ C	25.02	19.5	<b>C<sub>ar</sub> (endo)</b>	12.01	4.75
—C ≡ N	26.02	14.7	<b>N<sub>ar</sub> (pyrid)</b>	14.0	5.2
—OH	17.01	8.0	Trivalente		
—SH	33.07	14.8	 —	13.02	6.8
—F	19.00	5.7		25.03	13.5
—Cl	35.45	al 11.6 ar 12.0		14.01	4.3
—CF <sub>3</sub>	69.01	21.3	Tetraivalente		
—CHCl <sub>2</sub>	83.93	31.3		12.01	3.3
—CH <sub>2</sub> Cl	49.48	21.85		12.01	6.95
—CCl <sub>3</sub>	118.38	38.2		13.02	(8)
—NO <sub>2</sub>	46.01	16.8		74.08	38.3
 (—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	77.10	45.85		74.08	38.3
 (—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	83.15	56.8		28.09	16.6
 (—C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> )	69.12	46.5			
	78.07	43.0			
	127.2	71.45			
—SO <sub>4</sub>	96.06	35.1			

<sup>(a)</sup> D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier(1990). Capítulo 4, pág. 71-107.

TABLA 3-A.1- ALGUNOS VALORES DE  $(\rho_i)$  PARA EL CÁLCULO DEL PARÁMETRO PERMACHOR  $(\rho)$  DEL MÉTODO DE SALAME, PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE POLÍMEROS AMORFOS SIN ORIENTACIÓN PREFERENCIAL. <sup>(b)</sup>

SEGMENTO EN LA CADENA PRINCIPAL	n	$(\rho_i)$
	1.0	-146
	1.0	15
	1.0	0
	1.0	-50
	1.0	-12
	1.0	60
	1.0	-54
	1.0	-74

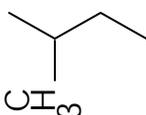
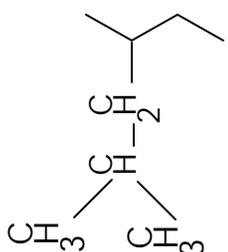
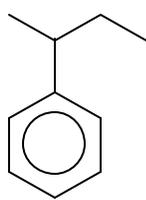
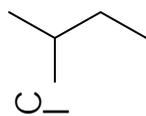
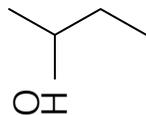
**TABLA 3-A.1- (Continúa) ALGUNOS VALORES DE  $(p_i)$  PARA EL CÁLCULO DEL PARÁMETRO PERMACHOR ( $p$ ) DEL MÉTODO DE SALAME, .....**

SEGMENTO EN LA CADENA PRINCIPAL	n	$(p_i)$
 <p>Éter</p>	1.0	70
 <p>Éster</p>	1.0	102
	1.0	24
	1.0	309 (seco) 210 (húmedo) <sup>(1)</sup>

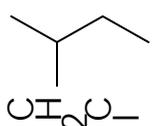
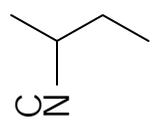
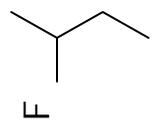
(b). Salame Morris, Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers, Polymer Engineering and Science, 26, 22, 1543-1546, Dec. (1986).

(1). Esta reducción debida al agua es para polímeros amorfos. En polímeros cristalinos y en polímeros donde la amida es = 35.0 % en peso, el valor de  $(p_i)$  húmedo es de 280. La reducción de  $(p_i)$  debido a la presencia de agua, no aplica para las amidas aromáticas.

TABLA 4-A.1- ALGUNOS VALORES DE  $(\rho_i)$  PARA EL CÁLCULO DEL PARÁMETRO PERMACHOR  $(\rho)$  DEL MÉTODO DE SALAME, PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE POLÍMEROS AMORFOS SIN ORIENTACIÓN PREFERENCIAL. <sup>(c)</sup>

SUSTITUYENTES EN LA CADENA PRINCIPAL	$(\rho_i)$
	15
	-1
	39
	108
	255 (Seco) 100 (Húmedo) <sup>(1)</sup>

**TABLA 4-A.1- (Continúa)...ALGUNOS VALORES DE  $(p_i)$  PARA EL CÁLCULO DEL PARÁMETRO PERMACHOR ( $p$ ) DEL MÉTODO DE SALAME, .....**

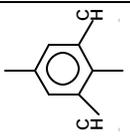
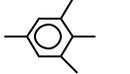
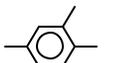
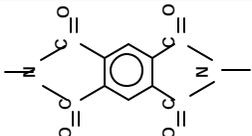
SUSTITUYENTES EN LA CADENA PRINCIPAL	$(p_i)$
	50
	205 <sup>(2)</sup>
	85 (Mono o diatómico) 40 (tri o tetratómico)

(c). Salame Morris, Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers, Polymer Engineering and Science, 26, 22, 1543-1546, Dec. (1986).

(1). Para polímeros cristalinos con un contenido de OH = 60.0 % mol, el valor de  $(p_i)$  húmedo es de 160. Para un contenido de OH > 60 % mol,  $(p_i) = 113$ , húmedo.

(2). Este valor es menor en copolímeros debido a la dilución del dipolo.

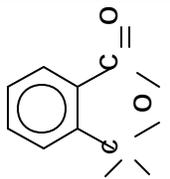
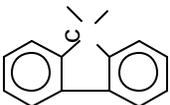
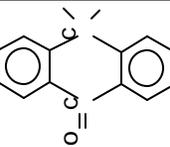
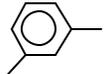
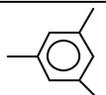
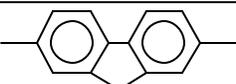
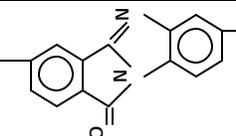
**TABLA 5A.1- FACTORES EMPIRICOS  $g_{nk}$  y  $b_k$  OBTENIDOS A PARTIR DEL MÉTODO DE PARK y PAUL<sup>(a)</sup> Y CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES DE GRUPO, PARA LA ESTIMACION DEL VOLUMEN MOLAR DE LOS POLÍMEROS, DE ACUERDO CON VAN KREVELEN**

GRUPO	$V_w$	$b_k$	$g(\text{CH}_4)$	$g(\text{N}_2)$	$g(\text{CO}_2)$
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	30.7	1.54	1.36	1.32	1.34
	65.6	1.66	1.16	1.17	1.16
	43.3	1.58	1.24	1.28	1.25
$-\text{OCOO}-$	18.9	1.27	1.50	1.40	1.66
$-\text{SO}_2-$	20.3	1.21	0.763	0.715	0.738
$-\text{O}-$	5.5	0.772	2.51	2.43	2.68
$-\text{Cl}(\text{ar})$	12.0	1.31	2.21	1.95	1.91
$-\text{Br}$	14.6	1.34	2.04	1.79	1.72
$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	88.5	2.02	1.47	1.39	1.43
$-\text{CF}_3$	21.3	1.66	1.23	1.14	1.24
	38.3	1.87	0.763	0.946	0.91
$-\text{CH}_2-$	10.23	1.33	2.00	1.89	1.92
	69.9	1.60	1.40	1.37	1.35
$-\text{CO}-$	11.7	1.40	1.82	1.75	1.89
	41.7	1.58	1.24	1.30	1.28
	94.5	1.40	1.17	1.12	1.13
$-\text{CH}_3$	13.67	1.38	1.35	1.24	1.24

**TABLA 5-A.1- (Continúa.....) FACTORES EMPIRICOS  $g_{nk}$  y  $b_k$  OBTENIDOS A PARTIR DEL MÉTODO DE PARK y PAUL<sup>(a)</sup> Y CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES DE GRUPO, PARA LA ESTIMACION DEL VOLUMEN MOLAR DE LOS POLÍMEROS, DE ACUERDO CON VAN KREVELEN**

GRUPO	$V_w$	$b_k$	$g(\text{CH}_4)$	$g(\text{N}_2)$	$g(\text{CO}_2)$
	10.06	0.944	0.796	0.788	0.751
-Cl(al)	11.6	2.18	1.83	1.82	1.73
-COO-	15.2	1.50	1.29	1.32	1.45
	168.6	1.64	1.13	1.17	1.17
	69.4	1.44	1.33	1.31	1.28
	89.22	1.39	1.23	1.21	1.16
	57.82	1.63	1.28	1.30	1.27
	54.45	1.50	1.40	1.37	1.36
-S-	10.08	1.34	1.74	1.67	1.73
	45.85	1.51	1.26	1.30	1.26
-OH	8.0	1.52	-0.260	-0.0457	-0.181
	6.8	1.30	-0.221	-0.0388	-0.154
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	44.35	1.77	0.918	1.08	1.06

**TABLA 5-A.1- (Continúa.....) FACTORES EMPIRICOS  $g_{nk}$  y  $b_k$  OBTENIDOS A PARTIR DEL MÉTODO DE PARK y PAUL<sup>(a)</sup> Y CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES DE GRUPO, PARA LA ESTIMACION DEL VOLUMEN MOLAR DE LOS POLÍMEROS, DE ACUERDO CON VAN KREVELEN**

GRUPO	$V_w$	$b_k$	$g(\text{CH}_4)$	$g(\text{N}_2)$	$g(\text{CO}_2)$
	61.8	1.63	1.47	1.41	1.38
	87.7	1.69	1.29	1.29	1.26
	101.6	1.58	1.37	1.35	1.32
	3.3	3.85	1.54	1.82	1.35
	43.3	1.52	1.55	1.60	1.57
	41.7	1.53	1.29	1.28	1.28
	93.63	1.54	1.19	1.20	1.14
-CONH	13.0	1.50	2.08	1.96	1.94
-NH <sub>2</sub>	7.44	1.21	1.69	1.59	1.57
-H	3.44	0.400	0.551	0.520	0.513
	109.4	1.57	1.32	1.30	1.26

(a) J. Y. Park, D. R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume base group contribution method. Journal of Membrane Science, 125, (1997), 23-39

# *APÉNDICE 2*

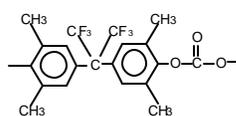
**TABLA 1-A.2.-** Unidades De Dianhídridos Y Diaminas Que Se Repiten En La Estructura De Las Poliimidias Mencionadas En Este Estudio.

**TABLA 2-A.2.-** Unidades Que Se Repiten En La Estructura De Otros Polímeros Mencionados En Este Estudio.

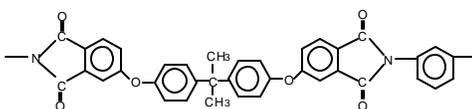


**TABLA 2-A.2- UNIDADES QUE SE REPITEN EN LA ESTRUCTURA DE OTROS POLÍMEROS MENCIONADOS EN ESTE ESTUDIO.**

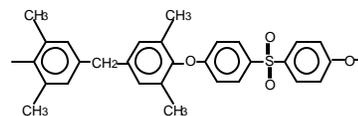
**OTROS POLÍMEROS**



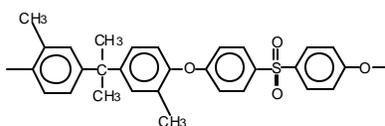
6 F Bisphenol A (PC)  
TMHFPC



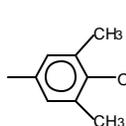
Bisphenol A polyetherimide  
BPA-PEI (ULTEM)



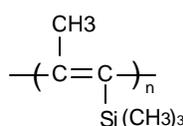
Poly(tetramethyl bis L sulfone)  
TM-L-PS



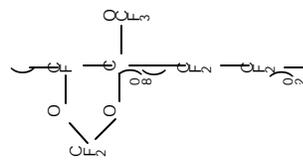
Dimethyl bisphenol A polysulfone  
DMPSF



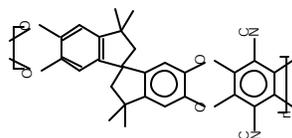
Poly(2,6 dimethyl 1,4-phenylene oxide) PDMPO



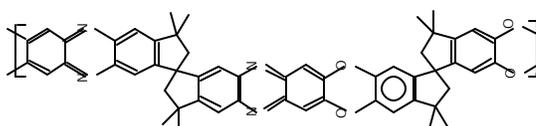
Poly(trimethylsilylpropyne)  
PTMSP



Hyflon  
AD 80



PIM-1



PIM-7

# *APÉNDICE 3*

## **GLOSARIO DE TÉRMINOS**

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$A$	Constante del modelo de Park y Paul que define el valor de la ordenada al origen.	$[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}]$ $[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}]$
$A'$	Constante del modelo de Lee que define el valor de la ordenada al origen.	$[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}]$ $[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}]$
$A_d$	Parámetro que depende del tamaño y forma de la molécula del gas penetrante.	
$a$	Fracción amorfa (en volumen), presente en el polímero	
$a$	Valor universal que define la pendiente de la relación lineal de energía libre. $a = 0.64$ .	Adimensional
$a_1$	Constante para un gas penetrante en el modelo de Jia y Xu que define el valor de la ordenada al origen.	$[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}]$ $[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}]$
$a_4$	Constante del modelo de Salame que define el valor de la ordenada al origen.	$[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}]$ $[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}]$
$B$	Constante del modelo de Lee que define el valor de la pendiente.	$[\text{cm}^3 \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}] (\text{cm}^3/\text{g})$ $[\text{cm}^3 \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}] (\text{cm}^3/\text{g})$
$B$	Constante del modelo de Park y Paul que define el valor de la pendiente.	$[\text{cm}^3 \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}]$ $[\text{cm}^3 \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}]$
$B_d$	Parámetro que caracteriza la "eficiencia" del uso del espacio libre disponible.	
$B$	Constante característica del sistema polímero-penetrante	
$b$	Parámetro de afinidad de Langmuir	
$b$	Constante que define la ordenada al origen de la relación lineal de energía libre: $b = 9.2$ , para los polímeros viscoelásticos; $b = 11.5$ para los vítreos.	$[\text{cm}^2/\text{s}]$

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$b_1$	Constante para un gas penetrante en el modelo de Jia y Xu que define el valor de la pendiente.	$[(\text{cal cm})/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})]$ $[(\text{cal cm})/(\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})]$
$b_4$	Constante del modelo de Salame que define el valor de la pendiente.	$[(\text{cal cm})/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})]$ $[(\text{cal cm})/(\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})]$
Barrer	Unidad de permeabilidad	$(10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$
C	Concentración total del penetrante en el polímero	$\text{cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^3$
$C_A$	Concentración del penetrante A	$\text{cm}^3 \text{ (STP) de A} / \text{cm}^3 \text{ de membr.}$
$C_D$	Concentración del penetrante en la región densa del polímero	$\text{cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^3$
$C_H$	Concentración del penetrante adsorbido en los defectos de empacamiento (microcavidades)	$\text{cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^3$
$C'_H$	Capacidad de adsorción de Langmuir	$\text{cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^3$
$c$	Constante que define la pendiente del modelo de Brandt, para la energía de activación para la difusión.	$[\text{Kcal}/(\text{mol } \text{Å}^2)].$
D	Coefficiente de Difusión	$[\text{cm}^2 / \text{s}]$ $[\text{m}^2 / \text{s}].$
$D_0$	Factor pre-exponencial de la difusión. Constante característica del sistema polímero-penetrante.	$[\text{cm}^2 / \text{s}]$ $[\text{m}^2 / \text{s}].$
$D_{(298)}$	Coefficiente de Difusión a 25 °C, (298 °K)	$[\text{cm}^2 / \text{s}]$ $[\text{m}^2 / \text{s}].$
$D_{(T)}$	Coefficiente de difusión a la temperatura de interés ( K)	$[\text{cm}^2 / \text{s}]$ $[\text{m}^2 / \text{s}].$
$D_A$	Coefficiente de Difusión del componente A	$[\text{cm}^2 / \text{s}]$ $[\text{m}^2 / \text{s}].$
$D_{0A}$	Factor pre-exponencial de la difusión del componente A,	$[\text{cm}^2 / \text{s}]$ $[\text{m}^2 / \text{s}].$
$\ln D_{0A}$	Entropía de activación	$\ln [\text{cm}^2 / \text{s}]$
$D_A/D_B$	Selectividad a la difusividad	Adimensional
d	Diámetro de la molécula del penetrante	$[\text{Å}]$

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$d_A$	Diámetro cinético del componente A de la mezcla binaria de gases.	[Å]
$E_{coh}$	Energía Cohesiva	[cal/mol]
$E_D$	Energía de Activación para la difusión	[kJ/mol ] [kcal/mol]
$E_{DA}$	Energía de activación para la difusión del componente A	[kJ/mol ] [kcal/mol]
$E_D/R$	-----	$10^3$ [°K]
$E_P$	Energía de Activación para la permeación	[kJ/mol ] [kcal/mol]
$E_P/R$	-----	$10^3$ [°K]
FFV	Fracción de Volumen Libre	Adimensional
$f$	Constante que define la ordenada al origen del modelo de Brandt, para la energía de activación para la difusión.	[kcal/mol]
$f_v$	Espacio libre disponible en el proceso de difusión.	[⊙]
$f_{v1}$	Fracción del volumen libre del penetrante	Adimensional
$f_{v2}$	Fracción del volumen libre del polímero	Adimensional
$J_A$	Flujo del Componente A	cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>2</sup> s
$k$	Constante de Boltzmann	$k = 1.3804 \times 10^{-23}$ julios K <sup>-1</sup> $k = 1.3804 \times 10^{-16}$ ergio K <sup>-1</sup> )
$k$	Número total de grupos en los que se divide la unidad estructural del polímero, en el cálculo del volumen de van der Waals.	
$k$	Grupos que componen la estructura del polímero en el método de Park y Paul.	
$k_D$	Constante de la Ley de Henry	[mol / (m <sup>3</sup> Pa)]
$k$	Ordenada al origen de la línea que define la frontera de desempeño de Robeson para polimeros vítreos en la separación de gases.	Barrers
$L^2$	Promedio cuadrático de la distancia de salto de la molécula del penetrante	[Å] <sup>2</sup>

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$\ell$	Espesor efectivo de membrana	[cm], [ $\mu\text{m}$ ], [ $\text{Å}$ ]
$M$	Peso molecular de la unidad estructural que se repite	[g/mol]
$M$	Parámetro específico del modelo termodinámico de la solubilidad, para los polímeros viscoelásticos y vítreos	[ $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cm Hg})$ ]
$Mp$	Movilidad del penetrante, relativa al volumen libre (espacio disponible) en el polímero	-----
$N$	Número de Avogadro	$(6.0228 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}])$
$N$	Parámetro específico del modelo termodinámico de la solubilidad, para los polímeros viscoelásticos y vítreos	[ $\text{K}^{-1}$ ]
$n$	Número de veces que la unidad o grupo, se repite en la cadena. (Método de Salame)	-----
$n$	Corresponde al tipo de gas, en el método de Park y Paul.	
$n$	Valor de la pendiente de la línea que define la frontera de desempeño de Robeson. $-(1/n)$	
$P$	Coeficiente de Permeabilidad	[ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}$ ] [ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}$ ]
$P_0$	Factor pre-exponencial de la Permeabilidad	[ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}$ ]
$P_{(298)}$	Coeficiente de Permeabilidad a 298 K	[ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}$ ]
$P_{(T)}$	Coeficiente de Permeabilidad a la temperatura de interés (K),	[ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s Pa}$ ]
$P_A/P_B$	Selectividad a la permeabilidad	Adimensional
Pa	Pascal	133.32 Pa = 1 Torr $10^5$ Pa = 1 bar 101,325 Pa = 1 atm
$PD$	Densidad de empacamiento	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\rho$	Parámetro característico para el polímero.	-----
$\rho$	Presión	[Pa], [cm Hg], [bar]
$\rho_A$	Presión parcial del componente A	[Pa], [cm Hg], [bar]
$\rho_B$	Presión parcial del componente B	[Pa], [cm Hg], [bar]

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$p_1$	Presión del penetrante que entra	[Pa], [cm Hg], [bar]
$p_2$	Presión del penetrante que sale	[Pa], [cm Hg], [bar]
$p_1^0$	Presión de vapor del penetrante	[Pa], [cm Hg], [bar]
$\Delta p$	Diferencia de presión	[Pa], [cm Hg], [bar]
Q	Momento cuadrupolar	$m^2$
R	Constante Universal de los Gases	8.3144 J mol <sup>-1</sup> grado <sup>-1</sup> 1.9872 cal mol <sup>-1</sup> grado <sup>-1</sup>
r	Distancia entre las entidades dipolares y cuadrupolares;	[Å]
S	Coefficiente de Solubilidad	[ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> bar ], [ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> Pa ].
$S_0$	Factor pre-exponencial de la solubilidad	[ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> bar ], [ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> Pa ].
$S_{(298)}$	Coefficiente de Solubilidad a 25 °C, (298 °K)	[ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> bar ], [ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> Pa ].
$S_A$	Solubilidad del componente A	[ cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> Pa ].
$S_A/S_B$	Selectividad a la solubilidad	Adimensional
SFV	Volumen libre específico	[ cm <sup>3</sup> /g ]
T <sub>b</sub>	Temperatura de ebullición	[ ° C ]
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica del gas	[ ° C ]
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea	[ ° K ]
(T <sub>g</sub> - 298)	“distancia térmica” (respecto a la temperatura ambiente)	[ ° K ]
T <sub>m</sub>	Punto de fusión	[ ° C ], [ ° K ]
V	Volumen específico del polímero	[ cm <sup>3</sup> /g ]
$V_F$	Volumen libre molar de un polímero amorfo	[ cm <sup>3</sup> / mol ]
$V_{gT}$	Volumen molar del polímero vítreo a T ° K.	[ cm <sup>3</sup> / mol ]
$V_{rT}$	Volumen molar del polímero viscoelástico a T ° K.	[ cm <sup>3</sup> / mol ]
$V_0$	Volumen ocupado	cm <sup>3</sup>
$V_{0^\circ K}$	Volumen molar al cero absoluto de temperatura	[ cm <sup>3</sup> / mol ]

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$V_T$	Volumen molar de un polímero amorfo a T °K (usualmente a 298 °K).	[ cm <sup>3</sup> / mol ]
$V_w$	Volumen de van der Waals	[ cm <sup>3</sup> / mol ]
$(V_w)_k$	Volumen de van der Waals de cada uno de los grupos que componen la estructura del polímero en el método de Park y Paul..	[ cm <sup>3</sup> / mol ]
$x_{A1}$	Fracción molar del componente A en la cara de entrada de la membr.	Adimensional
$x_{A2}$	Fracción molar del componente A en la cara de salida de la membr.	Adimensional
$x_{B1}$	Fracción molar del componente B en la cara de entrada de la membr.	Adimensional
$x_{B2}$	Fracción molar del componente B en la cara de salida de la membr.	Adimensional
$\alpha_{A/B}$	Selectividad en la separación de una mezcla binaria de gases A y B. Factor de separación	Adimensional
$\alpha$	Selectividad, relación de permeabilidades	Adimensional
$\beta$	Modulo de flexibilidad promedio de la cadena simple	
$b_k$	Parámetros para la estimación del volumen específico en el método de Park y Paul.	Adimensional
$b_{A/B}$	Ordenada al origen de la línea que define la frontera de desempeño de Freeman para polímeros vítreos en la separación de gases.	Adimensional
$\chi_1$	Parámetro de interacción de Flory.	Adimensional
$\Delta H_{cond}$	Entalpía molar parcial de condensación	[kJ/mol ] [kcal/mol]
$DE_V$	Energía de vaporización	[cal/mol]
$\Delta H_s$	Calor molar de Adsorción Entalpía molar parcial de adsorción	[kJ/mol ] [kcal/mol]
$\Delta H_s/R$	-----	10 <sup>3</sup> [° K]
$\Delta H_{mezcla}$	Entalpía molar parcial de mezclado	[kJ/mol ] [kcal/mol]
$d^2$	Densidad de energía cohesiva, CED	[cal/cm <sup>3</sup> ]

SIMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
$\delta_1$	Parámetro de solubilidad del penetrante	$[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$
$\delta_2$	Parámetro de solubilidad del polímero	$[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$
$e^*$	Parámetro promedio de energía de Lennard-Jones	$[\text{cal}/\text{mol}]$
$(\epsilon/k)$	Temperatura de Lennard-Jones	$[\text{° K}]$
$g_{nk}$	Conjunto de factores empíricos del método de Park y Paul.	Adimensional
$\Gamma$	Energía de interacción entre momentos quadrupolar y dipolar	$[\text{kJ}/\text{mol}]$ $[\text{kcal}/\text{mol}]$
$\phi_2$	Fracción volumen de polímero en la mezcla.	Adimensional
$\phi_c$	Diámetro de Colisión	$[\text{Å}]$
$\phi_{kt}$	Diámetro Cinético	$[\text{Å}]$
$\phi_{LJ}$	Diámetro de Lennard-Jones	$[\text{Å}]$
?	Separación promedio entre los elementos de la cadena principal.	$[\text{Å}]$
?	Longitud promedio del salto difusivo	$[\text{Å}]$
$?_{AB}$	Pendiente de la línea que define la frontera de desempeño de Freeman, en los polimeros vítreos para la separación de gases.	Adimensional
$\mu$	Momento dipolar	Debye $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ Culombio m}$
$p$	Parámetro Permachor	$(\text{cal cm}^3)$
$\pi_i$	Valores individuales para las unidades estructurales y grupos laterales en la cadena polimérica.	$(\text{cal cm}^3)$
?	Frecuencia de formación de huecos que permiten el paso del penetrante	
$n_1$	Volumen molar parcial del penetrante	$[\text{cm}^3/\text{mol}]$ .
?	Separación de equilibrio entre las cadenas	$[\text{Å}]$
$?^*$	Parámetro promedio de distancia de Lennard-Jones	$[\text{Å}]$
$\tau_0$	Tortuosidad originada por la orientación de los cristalito	Adimensional

# APÉNDICE 4

**Publicación:**

“On The Limits Of Gas Separation In CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> And CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Binary Mixtures Using Polyimide Membranes” **Martha L. Cecopieri-Gómez**, Joaquín Palacios-Alquisira, J. M. Domínguez; Journal of Membrane Science, Vol. 293, Num. 1-2, Abril (2007), pags. 53-65.

Disponible en archivo PDF en la liga DOI (Digital Object Identifier):  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.034>

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Journal of Membrane Science 293 (2007) 53–65

[www.elsevier.com/locate/memsci](http://www.elsevier.com/locate/memsci)

## On the limits of gas separation in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixtures using polyimide membranes

Martha L. Cecopieri-Gómez<sup>a,\*</sup>, Joaquín Palacios-Alquisira<sup>b</sup>, J.M. Domínguez<sup>c</sup><sup>a</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Exploración-Producción, Competencia de Perforación, Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, G.A. Madero, México, D.F., C.P. 07730, Mexico<sup>b</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Departamento de Físicoquímica, Edificio "D" 108, Cd. Universitaria, México, D.F., C.P. 04510, Mexico<sup>c</sup> Programa de Ingeniería Molecular Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F., C.P. 07730, México

Received 22 March 2006; received in revised form 25 January 2007; accepted 29 January 2007

Available online 3 February 2007

### Abstract

The main purpose of this work is to establish the upper line boundary of permeability versus selectivity plots for gas separation of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> binary mixtures, by means of diffusion in polyimide membranes. Previous works reported the upper bound line for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures, by choosing the best visual fit with respect to available data, which was theoretically justified by Freeman [1,2]. In the present case the theory was applied for molecular pairs formed between CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The log–log plots of permeability ( $P_{AB}$ ) versus selectivity ( $\alpha_{AB}$ ) for polyimide polymeric materials lead to a linear upper bound with a slope fitting well the molecular kinetic diameter difference between the constituents of the gas pair. The present work contributes to establish the position predicted by theory of the upper bound line for gas separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixtures, by diffusion in polyimide membranes.

The use of polyimide membranes gives a means for enriching the natural gas mixtures and their caloric potential, which is usually depleted by the presence of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the gas mixtures resulting from gas production, and secondary oil recovery operations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Gas separation; Polyimide membranes; Upper bound analysis; Purification of natural gas

### 1. Introduction

Polyimides (PI) have attracted much attention over the last two decades as the basic materials for preparing gas separation membranes. Their surprisingly high gas selectivity for gas pairs such as CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> among others and their high chemical resistance, thermal stability and mechanical strength, have made PI promising materials for various applications. However, the properties of these materials have neither been totally investigated nor have been completely exploited, thus there exist opportunities for several applications in the field of H<sub>2</sub> recovery from gas mixtures of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and hydrocarbons; (i.e., petrochemicals processing), purification of natural gas, O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>

enrichment from air, ammonia purge gas recovery, acid gas separations, etc. [3–7].

The main criteria for selecting a specific polyimide as a membrane material to be used in a given commercial application are diverse and complex but, besides mechanical and thermal stability, other factors are important, such as manufacturing reproducibility, tolerance to contaminants and other economical issues, without omission of permeation rate and selectivity, which are the most important characteristics [8].

Thus, permeability  $P_i$  (cm<sup>3</sup>(STP) cm/[cm<sup>2</sup> s cmHg]) is the most commonly used parameter for describing mass transport through a membrane of thickness  $l$  (cm), across which a driving force in terms of pressure, i.e.,  $\Delta DF$  (cmHg), is applied:

$$P_i = \frac{\text{flux of "i"}}{\Delta DF/l} \quad (1)$$

where the flux of component "i" is usually represented in terms of [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup> s] or related units;  $\Delta DF$  is referred to the

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 9175 6540.  
E-mail addresses: [mcecopie@imp.mx](mailto:mcecopie@imp.mx) (M.L. Cecopieri-Gómez), [polylab1@servidor.unam.mx](mailto:polylab1@servidor.unam.mx) (J. Palacios-Alquisira).