



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

**“Membranas de mallas moleculares a partir de mezclas
de polímeros rígidos para separación de gases”**

Tesis que presenta

M.C. José Manuel Pérez Francisco

En opción al título de:

DOCTOR EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán. Septiembre de 2017

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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

Mérida, Yucatán, a 18 de agosto de 2017

M.C. José Manuel Pérez Francisco



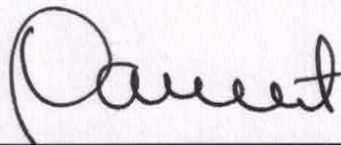
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **M.C. José Manuel Pérez Francisco** titulado “**Membranas de mallas moleculares a partir de mezclas de polímeros rígidos para separación de gases**” fue realizado en la Unidad de Materiales, de la línea Materiales para aplicaciones especializadas, en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, dentro del Programa de Doctorado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 18 de agosto de 2017

DEDICATORIA

A mi esposa **Janette**,
porque te amo y por apoyarme en cada una de mis locuras.

A mis hijos **José Manuel** y **José Alejandro**,
por darle alegría y sentido a mi vida. Por comprender mi ausencia.

A mis padres **Héctor Manuel** y **Lupita**,
por apoyarme en todos los proyectos que me he trazado y por creer en mí.

A mis hermanos **Mario**, **Adriana** y **María Elvira**,
por los consejos y apoyo que me han brindado toda la vida.

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto Tecnológico Superior de Coatzacoalcos** por el apoyo brindado para realizar mis estudios de doctorado.

Al **Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY)** por permitirme realizar mis estudios de doctorado en materiales poliméricos.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo brindado mediante la beca para estudios de doctorado, numero 354777.

De manera muy especial al **Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega**, por darme la oportunidad de desarrollar mi tesis doctoral bajo su dirección, así como compartir sus conocimientos técnicos y de vida con un servidor, y sobre todo por su apoyo y comprensión.

Al **Dr. José Luis Santiago García**, por permitirme trabajar en su grupo de investigación y por los conocimientos compartidos. Por su amistad brindada.

A la **Dra. María Ortencia González Díaz**, por permitirme trabajar y aprender de usted.

A la **M.M.P. María Isabel Loría Bastarrachea**, por el apoyo técnico brindado en el laboratorio de membranas y por las caracterizaciones realizadas, pero sobre todo por su amistad brindada.

Al **M.C. Hugo Joel Carrillo Escalante**, por los análisis de DMA realizados.

A mi honorable comité revisor integrado por la **Dra. María Ortencia González Díaz, Dr. Dr. Francis Avilés Cetina, Dr. Cristian Carrera Figueiras y Dr. Alberto Ruiz Treviño**, por sus valiosos aportes y comentarios para el mejoramiento de este trabajo.

A la **Dra. Patricia Quintana** y al **M.C. Daniel Aguilar Treviño** por los análisis de difracción de rayos X, llevados a cabo en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del CINVESTAV-IPN, unidad Mérida.

A la **Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán**, al **M.C. Enrique Escobedo Hernández** y al **M.C. José Martín Baas López** por el apoyo brindado para el uso del horno de pirólisis.

A todos mis amigos membranosos y no membranosos: **Marisa, Rodrigo, Marcial, Gloria, Zujey, Rita, Janette, Alejandra, Wilbert, Cynthia, Paulina** y **Ángel**. Gracias por su amistad, por hacer amena mi estancia en el CICY y por las tardes de pan.

Contenido

LISTADO DE TABLAS	ix
LISTADO DE FIGURAS	x
ABREVIACIONES	xiii
LISTA DE SIMBOLOS	xiv
RESUMEN	xvi
ABSTRACT	xviii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS	5
OBJETIVO GENERAL	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPÍTULO 1	6
1.1 Membranas para separación de gases	6
1.2 Clasificación de las membranas de separación de gases	7
1.2.1 Membranas poliméricas	7
1.2.2 Membranas inorgánicas	8
1.3 Síntesis de poliimidas	10
1.3.1 Métodos de síntesis de poliimidas	11
1.4 Modelos matemáticos para la estimación de los coeficientes de permeabilidad en mezclas poliméricas	13
1.5 Membranas de carbono de mallas moleculares	15
1.6 Formación de membranas CMM	16
1.6.1 Precursores poliméricos	17
1.6.2 Temperatura final de pirólisis	20
1.6.3 Rampa de calentamiento y reposo térmico	21
1.6.4 Atmósfera de pirólisis	22
1.7 Fundamentos de transporte de gases en membranas poliméricas y membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM)	23
1.7.1 Mecanismo de transporte solución-difusión	25
1.7.2 Difusión en las membranas de carbón de tamiz molecular	27
1.8 Selectividad entrópica y energética en las membranas CMM	29

CAPÍTULO 2	32
2.1 Reactivos	32
2.2 Síntesis de la poliimida PI DPPD-IMM	32
2.3 Preparación de membranas densas a partir de la mezcla PI DPPD-IMM/PBI	34
2.4 Caracterizaciones fisicoquímicas de las membranas densas	35
2.4.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	35
2.4.2 Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	35
2.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	35
2.4.4 Análisis de difracción de rayos X	36
2.4.5 Propiedades mecánicas	36
2.4.6 Determinación de densidad de las membranas poliméricas	36
2.4.7 Cálculo de la fracción de volumen libre	37
2.5 Propiedades de transporte de gases de las membranas densas	38
2.5.1 Celda de permeación de gases	38
2.5.2 Prueba de permeación de gases	39
2.5.3 Efecto de la presión sobre las propiedades de transporte de gases	41
2.5.4 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte	42
2.6 Obtención de las membranas de carbono de malla molecular	42
2.6.1 Proceso de pirólisis	43
2.7 Caracterización de las membranas de carbono de malla molecular	44
2.7.1 Difracción de rayos X	44
2.7.2 Propiedades de transporte de gases	45
2.7.3 Prueba de permeación	45
CAPÍTULO 3	46
3.1 Síntesis de la poliimida PI DPPD-IMM	46
3.2 Elaboración de las membranas densas	47
3.3 Difracción de rayos X	48
3.4 Análisis termogravimétrico	50
3.5 Propiedades mecánicas	52
3.6 Densidad y fracción de volumen libre	54
3.7 Propiedades de transporte de gases	56
3.8 Efecto de la temperatura en los coeficientes de permeabilidad	62
3.9 Predicción de los coeficientes de permeabilidad	64

CAPÍTULO 4	66
4.1 Fabricación de membranas de carbono de mallas moleculares	66
4.2 Análisis de difracción de rayos X	67
4.3 Propiedades de transporte de las membranas CMM	70
4.3.1 Efecto de los polímeros precursores y de las mezclas sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas CMM	73
4.3.2 Coefficientes aparentes de difusión y de solubilidad de las membranas CMM ..	76
4.4 Dependencia de los coeficientes de permeabilidad con la temperatura	78
4.5 Dependencia de los coeficientes de difusión con la temperatura	81
4.6 Selectividad entrópica y energética en las membranas CMM	83
CONCLUSIONES	86
RECOMENDACIONES	88
REFERENCIAS	89
APÉNDICE A	98
APÉNDICE B	99
APÉNDICE C	101

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Volumen de van der Waals (V_w) para diferentes átomos.....	38
Tabla 3.1. Pruebas de solubilidad de la poliimida PI DPPD-IMM.	48
Tabla 3.2. Propiedades mecánicas de las membranas densas.	53
Tabla 3.3. Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y PI/PBI.....	56
Tabla 3.4. Coeficientes aparentes de difusión (D) y solubilidad (S) de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI.	59
Tabla 3.5. Energía de activación para la permeación para los gases He, O ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO ₂ en las membranas PI DPPD-IMM y de las mezclas PI /PBI.....	62
Tabla 4.1. Pérdida de masa de las membranas CMM con el protocolo de preparación con temperatura final de 600°C.....	67
Tabla 4.2. Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de las membranas CMM.	71
Tabla 4.3. Diámetros cinéticos de los gases estudiados en la presente tesis.	72
Tabla 4.4. Coeficientes aparentes de difusión de las membranas CMM.....	77
Tabla 4.5. Coeficientes aparentes de solubilidad de las membranas CMM.	78
Tabla 4.6. Energía de activación para la permeación para los gases He, O ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO ₂ en las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI.	79
Tabla 4.7. Energía de activación para la difusión para los gases O ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO ₂ en las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI.	82
Tabla 4.8. Selectividades energéticas y entrópicas de las membranas CMM para los pares de gases O ₂ /N ₂ y CO ₂ /CH ₄ en el intervalo de temperatura de 35–65 °C.	84
Tabla C. 1. Factores pre-exponenciales de permeación para los gases O ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO ₂ en las membranas CMM.....	101
Tabla C. 2. Factores pre-exponenciales de difusión para los gases O ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO ₂ en las membranas CMM.....	101

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Mercado Actual de procesos de separación de gases basados en membranas.	7
Figura 1.2. Diagrama de Roberson de la permeabilidad del CO ₂ (Barrer) vs CO ₂ /CH ₄	8
Figura 1.3. Estructura cristalina de la zeolita tipo AEL.	9
Figura 1.4. Estructuras hipotéticas del carbono turboestrático.	10
Figura 1.5. Esquema de reacción para la obtención de poliimidas.	11
Figura 1.6. Esquema de reacción de la ciclodeshidratación térmica del ácido poliámico.	12
Figura 1.7. Esquema de reacción de la ciclodeshidratación química de la poliimida.	12
Figura 1.8. Estructura de poro idealizado en las membranas de carbón de tamiz molecular.	16
Figura 1.9. Proceso de fabricación de una membrana molecular de carbón.	17
Figura 1.10. Evolución esquemática de la estructura de poro de la membrana de PIM-6FDA-OH y sus correspondientes membranas de carbón a 600 y 700°C.	21
Figura 1.11. Efecto del reposo térmico en las propiedades de transporte y separación para una membrana de carbón de tamiz molecular.	23
Figura 1.12. Mecanismos de transferencia de masa a través de membranas microporosas: (a) difusión de Knudsen, (b) adsorción selectiva, (c) condensación selectiva, (d) tamiz molecular y (e) solución-difusión.	24
Figura 1.13. Mecanismo de transporte solución-difusión.	26
Figura 1.14. Difusión de una molécula de gas a través de un poro idealizado.	28
Figura 1.15. Configuraciones del N ₂ y CH ₄ en el estado normal y activado, (a) vista superior del N ₂ y CH ₄ en el estado normal, (b) vista lateral del N ₂ y CH ₄ en el estado normal y (c) vista lateral del N ₂ y CH ₄ durante el salto difusivo en el estado de transición activado.	31
Figura 2.1. Estructura química del polibenzimidazol (PBI).	32
Figura 2.2. Policondensación de un solo paso de la poliimida PI DPPD-IMM.	33
Figura 2.3. Obtención de membranas densas mediante el método de evaporación lenta del solvente.	34
Figura 2.4. Esquema de la celda de permeación de gases utilizada en el trabajo de tesis.	39
Figura 2.5. Curva típica de permeación.	40
Figura 2.6. Membranas densas colocadas dentro del tubo de cuarzo.	42
Figura 2.7. Diagrama esquemático del sistema de pirólisis.	43

Figura 2.8. Protocolo de pirólisis utilizado para la obtención de las membranas de tamiz molecular a 600°C.....	44
Figura 3.1. Espectros de ATR-FTIR de la poliimida PI DPPD-IMM.....	47
Figura 3.2. Membranas densas de a) PI DPPD-IMM, b) PI/PBI(87.5/12.5), c) PI/PBI(75/25), d) PI/PBI(50/50) e) PI/PBI(25/75) y f) PBI.....	48
Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y PI/PBI.	49
Figura 3.4. Análisis termogravimétrico de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y PI/PBI.....	51
Figura 3.5. Análisis termogravimétrico de la membrana PI DPPD-IMM utilizando los protocolos a (rampa de 10°C/min y temperatura final de 800°C), b (temperatura final de 600°C), c (temperatura final de 700°C) y d (temperatura final de 800°C).....	52
Figura 3.6. (a) Densidad y (b) FVL de las membranas densas como una función de la fracción volumen de PI DPPD-IMM.....	55
Figura 3.7. (a) Coeficientes de permeabilidad y de (b) difusión como una función del inverso de la FVL para las membranas PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI a 2 atm y 35°C. Los cuadrados representan los valores experimentales y las estrellas representan valores obtenidos por regresión lineal.	58
Figura 3.8. P, D y S para el CO ₂ como una función de la fracción volumen de PI DPPD-IMM.....	61
Figura 3.9. Relación permeabilidad/selectividad de las membranas PI DPPTD-MIMA, PBI y de las mezclas PI/PBI para los pares de gases (a) O ₂ /N ₂ y (b) CO ₂ /CH ₄	61
Figura 3.10. Dependencia de los coeficientes de permeabilidad (P) con la temperatura (T) para las membranas PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI para (a) He, (b) O ₂ , (c) N ₂ , (d) CH ₄ y (e) CO ₂ a 2 atm.....	63
Figura 3.11. Comparación de los coeficientes experimentales de permeabilidad de las mezclas PI/PBI con las predicciones de los modelos teóricos. (a) He, (b) O ₂ , (c) N ₂ , (d) CH ₄ y (e) CO ₂	65
Figura 4.1. Membranas de carbono de mallas moleculares a) PI100-600, b) PI87.5-600, c) PI75-600, d) PI50-600, e) PI25-600 y f) PBI-600.....	67
Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las membranas CMM.	68
Figura 4.3. Comparación de los difractogramas de rayos X entre las membranas precursoras PI DPPD-IMM, PI/PBI(50/50) y PBI y sus respectivas membranas CMM (PI100-600, PI50-600 y PBI-600).	70
Figura 4.4. Representación esquemática de los cambios en la microestructura de las MCMM como resultado de la variación de la concentración de PBI en los materiales precursores.....	73

Figura 4.5. Coeficientes de permeabilidad como una función del contenido de poliimida (PI) de las membranas CMM y de sus precursoras poliméricas para los gases (a) He, (b) O ₂ , (c) N ₂ , (d) CH ₄ y (e) CO ₂	75
Figura 4.6. Dependencia de P con la temperatura para las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI para (a) He, (b) O ₂ , (c) N ₂ , (d) CH ₄ y (e) CO ₂	80
Figura 4.7. Dependencia de D con la temperatura para las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI para (a) O ₂ , (b) N ₂ , (c) CH ₄ y (d) CO ₂	82
Figura 4.8. Relación permeabilidad/selectividad de las membranas CMM para los pares de gases (a) O ₂ /N ₂ , (b) CO ₂ /CH ₄ a 35°C y 2 atm.	85
Figura A. 1. Diagrama de esfuerzo-deformación de los polímeros PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI.	98
Figura B. 1. Efecto de la presión de alimentación sobre los coeficientes de permeabilidad de los gases (a) He, (b) O ₂ , (c) N ₂ , (d) CH ₄ y (e) CO ₂	100

ABREVIACIONES

ATR	Reflectancia total atenuada
CF	Cloroformo
CMM	Carbono de mallas moleculares
CMS	Carbon molecular sieve
DCE	1,2 dicloroetano
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
DPPD	Dianhídrido 3,8-difenilpirideno-4,5,9,10-tetracarboxilico
DRX	Difracción de rayos X
<i>FLV</i>	Fracción de volumen libre
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HPLC	Cromatografía de permeación de alta eficiencia
IMM	Diamina 4,4'-metilenbis(2-isopropil-6-metil anilina)
MCE	Modelo de caja equivalente
NB	Nitrobenzeno
NMP	N-metilpirrolidona
PBI	Polibenzimidazol
PI DPPD IMM	Poliimida [dianhídrido 3,8-difenilpirideno-4,5,9,10-tetracarboxilico y 4,4'-metilenbis(2-isopropil-6-metil anilina)]
PIM	Polímero con microporosidad intrínseca
PTFE	Politetrafluoroetileno
Py	Piridina
STP	Condiciones estándar de temperatura y presión (273.15 K y 760 mmHg)
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
UAP	Ultra alta pureza
WAXD	Wide-angle X-ray diffraction

LISTA DE SIMBOLOS

A	Área efectiva de la membrana (cm^2)
a	Longitud de la cavidad cubica en donde el penetrante es confinado
A_p y B_p	Constantes características del sistema polímero-penetrante en la ecuación de Lee
A_D y B_D	Constantes características del sistema polímero-penetrante en la ecuación de Cohen y Turnbull
C	Concentración del gas en la membrana
d	Distancia promedio entre cadenas en las membranas poliméricas
$D(C)$	Coefficiente de difusión
D_{0i}	Factor pre-exponencial para la energía de activación para la difusión del penetrante i (cm^2/s)
D_i	Coefficiente de difusión aparente del componente i (cm^2/s)
d_{mp}	Diámetro de microporos
dp/dt	Incremento de la presión en función del tiempo en el estado estacionario (mmHg/s)
d_{up}	Diámetro de ultramicroporos
d_λ	Dimensión del tamaño de salto de la molécula del gas
E_{di}	Energía de activación para la difusión del penetrante i (kJ/mol)
E_{pi}	Energía de activación para la permeación del penetrante i (kJ/mol)
F_{rot}	Movimiento de rotación del penetrante
F_{trans}	Movimiento de translación del penetrante
F_{vib}	Movimiento de vibración del penetrante
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
l	Grosor de la membrana (cm)
m	Masa de la molécula
N	Flujo del gas
n	Grados de libertad
N_B	Número de enlaces presente en la unidad repetitiva del polímero
p_0	Presión del gas de alimentación aguas arriba (mmHg)
P_{0i}	Factor pre-exponencial para la energía de activación para la permeación del penetrante i ($10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{seg}\cdot\text{cmHg})$)
p_1	Presión aguas arriba
p_2	Presión aguas abajo
P_i	Coefficiente de permeabilidad del componente i ($10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{seg}\cdot\text{cmHg})$)
R	Constante universal de los gases ($8.31434 \text{ J mol}/\text{K}$)

R_A	Número de anillos aromáticos presentes en la unidad repetitiva del polímero
R_g	Número total de anillos presentes en la unidad repetitiva del polímero
R_{NA}	Número de anillos no aromáticos presentes en la unidad repetitiva del polímero
S_{Di}	Entropía del gas penetrante i
S_i	Coefficiente de solubilidad aparente del componente i ($\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{cmHg})$)
T	Temperatura (K)
T_g	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
T_i	Exponente critico universal para el componente i
T_{inicio}	Temperatura de inicio de descomposición ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volumen de la cámara aguas abajo (cm^3)
V_0	Volumen ocupado por las cadenas del polímero (cm^3/mol)
V_p	Volumen específico del polímero (cm^3/mol)
V_w	Volumen de van der Waals (cm^3/mol)
w_i	Fracción masa del componente i
x	Distancia recorrida en la membrana por el penetrante
x_i	Fracción mol del componente i en la cara aguas abajo
y_i	Fracción mol del componente i en la cara aguas arriba
$\partial C/\partial x$	Gradiente de concentración
$\alpha_{A/B}$	Selectividad ideal para el par de gases A/B
Δp	Caída de presión a través de la membrana
ϕ_i	Fracción volumen del componente i
ϕ_{i-p}	Fracción volumen del componente i de la contribución del modelo en paralelo
ϕ_{i-s}	Fracción volumen del componente i de la contribución del modelo en serie
ϕ_{i-cr}	Valor critico de percolación del componente i
θ	Ángulo de incidencia del haz de rayos X, tiempo de retardo en la difusión
Θ_{ri}	Temperatura rotacional característica del penetrante i
θ_{vi}	Temperatura vibracional característica del componente i
λ	Longitud de onda del haz de rayos X
ρ_i	Densidad de las membrana i (g/cm^3)
σ	Número de simetría de la molécula
ΣCTA	Contribución en volumen de todos los átomos

RESUMEN

Se elaboraron membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) y membranas densas a partir de la mezcla de la poliimida [dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico y 4,4'-Metilenbis(2-isopropil-6-metilanilina)] (PI DPPD-IMM) y el polímero comercial poli[2,2'-(1,3-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) a diferentes concentraciones. Para las membranas densas, la difracción de rayos X (DRX) confirmó que la membrana PI DPPD-IMM presenta microporosidad intrínseca con un máximo en el espaciado- d a 5.4 Å y su microporosidad no es afectada cuando la concentración de PBI es menor al 25 %p/p, lo cual se refleja en una pérdida moderada en la permeabilidad de los gases en comparación con PI DPPD-IMM. Las mezclas con concentraciones de PBI \geq 50 %p/p presentan una pérdida de la microporosidad con un corrimiento del espaciado- d hacia un valor de 4.4 Å y el orden en la permeabilidad (P) de gases de $P_{CO_2} > P_{He}$, encontrado típicamente en polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs), cambia a $P_{He} > P_{CO_2}$, y la selectividad ideal (α) de los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 duplican su valor con respecto a PI DPPD-IMM. Los coeficientes de permeabilidad para las membranas densas fueron ajustados a diferentes modelos de predicción, cuyo análisis confirma que las mezclas son heterogéneas y que la mejor relación entre permeabilidad y selectividad a diferentes pares de gases está localizada en la región en donde las mezclas preservan la microporosidad (concentración de PBI \leq 25 %p/p). Por otro lado, las membranas CMM mostraron una excelente relación permeabilidad/selectividad para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 como resultado de la combinación de microporos (5.9-7.1 Å) y ultramicroporos (3.9 Å), lo que incrementa la difusión de gases pequeños (He, O_2 y CO_2) mientras que los gases de mayor tamaño (N_2 y CH_4) tienden a disminuir sus coeficientes de difusión, lo cual se refleja en los diagramas de Robeson, en donde las membranas CMM, derivadas de los precursores con una concentración \leq 25 %p/p, sobrepasan el límite superior. En las membranas CMM, el PBI actúa como una barrera a la difusión para todos los gases, ocasionando que los coeficientes de permeabilidad y selectividad disminuyan conforme la concentración de PBI incrementa en los materiales precursores. El análisis termodinámico muestra que la selectividad entrópica es el principal

factor que controla el comportamiento de la separación de gases en las membranas CMM, en donde las membranas de carbono con una selectividad entrópica mayor que la unidad (concentración de PBI ≤ 25 %p/p) se ubicaron por encima del límite superior de los diagramas de Robeson.

ABSTRACT

Carbon molecular sieve (CMS) membranes and dense membranes were elaborated from blends of the polyimide [3,8-diphenylpyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-methylenebis(2-isopropyl-6-methylaniline)] (PI DPPD-IMM) and the commercial polymer poly[2,2'-(1,3-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] (PBI) at different concentrations. For dense membranes, wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurements confirm that PI DPPD-IMM presents intrinsic microporosity with a d -spacing maximum at 5.4 Å and its microporosity is not affected when PBI concentration is lower than 25 wt% which is reflected by a moderate loss of gas permeability as compared to PI DPPD-IMM. Blends with 50 wt% PBI concentrations or above present a microporosity loss with a shift in WAXD towards 4.4 Å value and the gas permeability (P) order of $P_{CO_2} > P_{He}$ typically found in polymers of intrinsic microporosity (PIM's) is shifted to $P_{He} > P_{CO_2}$, and ideal selectivity (α) for gas pairs O₂/N₂ and CO₂/CH₄ duplicate their value with respect to PI DPPD-IMM. Gas permeability coefficients for dense membranes were fitted to different prediction models whose analysis confirms that the blends are heterogeneous and the best relationship between gas permeability and gas pair selectivity is located in the region where the blend preserves the microporosity (PBI concentration \leq 25 wt%). On the other hand, CMS membranes showed excellent permeability/selectivity relationship for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ gas pairs as a result of the combination of micropores (5.9-7.1 Å) and ultramicropores (3.9 Å) that increase the diffusion of smaller gases (He, O₂ and CO₂) and decrease the diffusion of higher gases (N₂ and CH₄), which is reflect in Robeson's plots, where CMS membranes derived from precursors with PBI concentration \leq 25 wt% overpass the upper bound. PBI acts as a barrier for diffusion for all gases in CMS membranes, causing that permeability and selectivity decrease as PBI concentration increase in the precursor materials. Thermodynamic analysis showed that the entropic selectivity is the main factor to control the gas separation performance in CMS membranes, where the carbon membranes with an entropic selectivity higher than unity (PBI concentration \leq 25 wt%) were located above to the upper bound in the Robeson's plot.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de membrana abarcan una amplia gama de aplicaciones en la separación de fluidos y son considerados una nueva tecnología de separación para aplicaciones industriales [1]. Las membranas poliméricas se prefieren comúnmente en la tecnología de separación de gases debido a su facilidad de fabricación, durabilidad, gran variedad de disponibilidad de material y buena relación de permeabilidad/selectividad para muchos pares de gas. Sin embargo, existen varios problemas para las separaciones de gas con membranas poliméricas que aún no han encontrado una solución técnica [2]. Algunos de estos problemas son la resistencia térmica y la estabilidad bajo condiciones ambientales severas, la plastificación y la relación inversa que existe entre los coeficientes de permeabilidad de los gases y selectividad de pares de gases de tamaños moleculares similares [3].

Para solucionar estos problemas, recientemente se han realizado diversos estudios con estructuras rígidas, como los polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs), los cuales presentan una buena relación permeabilidad/selectividad para diferentes pares de gases [4, 5]. Recientemente se han probado nuevas estructuras con mayor rigidez en la cadena polimérica y con alta resistencia térmica, con la expectativa de mejorar la permeabilidad y la selectividad del gas, así como aumentar el rango de temperatura de operación de los procesos de separación [6, 7]. Una oportunidad para este tipo de polímeros rígidos es ofrecida por poliimidas que contienen estructuras de tipo pireno, que muestran una alta permeabilidad al gas y propiedades razonables de separación de gases debido a una alta rigidez de la cadena polimérica [8–10]. Las poliimidas resultantes presentaron aumentos en la selectividad y distancias entre-cadenas en el rango de 4.1-5.7 Å, lo cual aumenta el valor de los coeficientes de permeabilidad para todos los gases. Recientemente, Santiago-García *et al.* [7] reportaron la síntesis de tres nuevas poliimidas basadas en el dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DPPD). Este dianhídrido rígido con grupos laterales voluminosos combinado con diaminas orto-sustituidas da como resultado poliimidas que presentan microporosidad intrínseca y alta permeabilidad con selectividad razonable para los pares de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂.

Otra opción para lograr la modulación de las capacidades de separación de gases de las membranas poliméricas es la combinación de diferentes polímeros con el fin de potenciar una o varias propiedades en contraste con la síntesis de nuevos polímeros [4, 5, 11]. La mezcla de polímeros es una técnica única porque ofrece el ajuste de las propiedades de la membrana en un amplio intervalo, incrementando la posibilidad de adaptar las propiedades de los polímeros para lograr membranas con las mejores condiciones para la separación de gases [12]. Las poliimidas se han utilizado en varios trabajos de mezcla de polímeros debido a su alta resistencia térmica, química y mecánica [11, 13–15]. Las poliamidas se han mezclado con polisulfonas [11, 13–15], poliimidas [4, 14], polietilenglicol [5] y polibenzimidazol [16–19] entre otros. En particular, el poli[2,2'-(1,3-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) es un polímero de alto rendimiento y con alta estabilidad térmica y química, que lo convierte en un candidato adecuado para tecnologías avanzadas [18]. Kumbharkar *et al.* [20] reportaron membranas de PBI con bajos coeficientes de permeación de gases, atribuidos a la elevada eficiencia de empaquetamiento de sus cadenas poliméricas, resultando en membranas con alta selectividad para los pares de gas H₂/N₂ y He/CH₄. Tai-Shung *et al.* [17] reportaron que la poliimida comercial matrimida® mezclada con bajas concentraciones de PBI resulta en mezclas miscibles, lo que mejora los coeficientes de selectividad mientras que disminuye el flujo a través de la membrana en un proceso de pervaporación. Hosseini *et al.* [18, 21] mezclaron PBI con varias poliimidas de baja permeabilidad (Matrimida, Torlon y P84) a diferentes concentraciones, obteniendo un aumento de selectividad para diferentes pares de gases y una caída en los coeficientes de permeabilidad de gas que se correlacionó con la concentración de PBI en la membrana, concluyendo que el PBI mezclado con poliimidas podría ser utilizado como un polímero de control para ajustar los coeficientes de permeabilidad de gases y los coeficientes de selectividad para algunos pares de gases de interés.

Por otro lado, las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) es una tecnología alternativa para la separación de gases con tamaños moleculares semejantes. Las membranas CMM son fabricadas mediante la pirólisis de membranas precursoras poliméricas bajo atmósferas inertes o vacío controlado [22]. En años recientes, varias investigaciones se han enfocado en estas membranas de carbono, debido a su excelente

relación de permeabilidad/selectividad [23], lo que es resultado de la formación de estructuras de tipo grafeno durante la pirólisis y del empaquetamiento defectuoso de las mismas, obteniéndose un sistema poroso no homogéneo, combinado poros muy abiertos (6–20 Å) con poros de dimensiones pequeños(3–6 Å) [24, 25]. Estas características dependen de varios parámetros, dentro de los cuales sobresalen la selección del material precursor, atmósfera inerte y las condiciones de pirólisis [26, 27].

Con respecto a la selección de materiales precursores, se ha estudiado que la composición del polímero precursor es el factor crucial que determina la población de poros en la membranas CMM [28]. Por esta razón, diferentes tipos de polímeros han sido estudiados como materiales precursores de membranas CMM, tales como poliacrilonitrilo, resinas fenólicas, alcohol polifurfural y poliiimidaz [29]. Dentro de todos los polímeros estudiados, sobresalen las poliiimidaz debido a su estabilidad química y térmica, así como por su alto contenido de carbono y sus propiedades de separación de gases [30, 31]. Recientemente, polímeros con microporosidad intrínseca (PIM, por sus siglas en inglés) han sido utilizados para obtener membranas CMM con buenas propiedades de mallas moleculares para el par de gases C_2H_4/C_2H_6 [32–34], mostrando que polímeros con estructuras rígidas son candidatos para la obtención de membranas CMM.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se reporta la elaboración, caracterización y determinación de propiedades de transporte de gases de membranas CMM, obtenidas a partir de los polímeros precursores PI DPPD-IMM y PBI, y de las mezclas de los mismos en diferentes concentraciones. Se estudia además, los parámetros termodinámicos que influyen y controlan la separación de gases en las membranas CMM. Se determina el efecto de la concentración de los polímeros sobre las propiedades de transporte en las membranas poliméricas y en las membranas CMM. Además, se estudia la posibilidad de ajustar los valores experimentales de permeabilidad de las membranas poliméricas a modelos matemáticos que correlacionan la concentración de polímeros con los coeficientes de permeabilidad.

HIPÓTESIS

La mezcla en diferentes proporciones de un polibenzimidazol, con alta permselectividad, y de una poliimida con alta permeabilidad, permitirá controlar las propiedades de transporte y de separación de gases con tamaños de molécula semejantes, tales como: CO₂ (3.3 Å), O₂ (3.46 Å), N₂ (3.64 Å) y CH₄ (3.8 Å) en las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) fabricadas a partir de membranas densas de estas mezclas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades de transporte y de separación de gases de membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) derivadas de la mezcla de una poliimida con alta permeabilidad y de un polibenzimidazol comercial en diferentes concentraciones.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar por el método de policondensación de un solo paso la poliimida PI DPPD-IMM a partir de un dianhídrido con estructura de tipo pireno y una diamina con sustituyente en posición orto.
- Elaborar membranas densas por el método de evaporación lenta del solvente a partir de la poliimida PI DPPD-IMM y del polibenzimidazol comercial PBI, así como de la mezcla PI DPPD-IMM/PBI (PI/PBI) en diferentes concentraciones.
- Caracterizar por métodos fisicoquímicos (TGA, FTIR, DRX, propiedades mecánicas, densidad) a las membranas densas elaboradas a partir de los polímeros puros PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI.
- Evaluar el efecto de la concentración de los polímeros sobre las propiedades de transporte de las membranas densas de la mezcla PI/PBI.
- Correlacionar los valores experimentales de permeabilidad de las membranas densas con diferentes modelos matemáticos para mezclas de polímeros.
- Caracterizar por DRX a las membranas CMM y determinar sus propiedades de transporte y de separación de gases
- Evaluar el efecto de la concentración de los polímeros sobre las propiedades de transporte y de separación de gases en las membranas CMM.
- Calcular los factores termodinámicos llamados selectividad entrópica y selectividad energética de las membranas CMM y evaluar su efecto sobre la selectividad ideal.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Membranas para separación de gases

Una membrana se define como una interface entre dos fases adyacentes que actúa como una barrera selectiva, regulando el transporte de las sustancias entre los dos compartimientos [35]. La principal ventaja de la tecnología de membrana, comparada con otras operaciones unitarias, es el principio de separación única (el transporte selectivo), además de que no requiere aditivos y puede operar isotérmicamente a bajas temperaturas [5, 18, 32].

De todos los procesos de separación de gases, las membranas ocupan alrededor del 5 % teniendo un mercado de alrededor de 350 millones de dólares anuales [36]. Pero esto está cambiando rápidamente, debido al desarrollo de nuevas membranas con menores costos y mejores condiciones de operación y control, lo que conlleva a una mayor eficiencia energética, facilitando el escalamiento [21]. Se espera que en el 2020 el mercado de la industria de separación de gases por medio de membranas sea alrededor de 750 millones de dólares anuales [37]. La Figura 1.1 muestra las separaciones en la que la tecnología de membranas se utiliza. Actualmente la separación del nitrógeno del aire es la mayor aplicación industrial de las membranas para separación de gases, las cuales pueden producir corrientes de nitrógeno con una pureza del 98 al 99 %.

Otra aplicación importante de las membranas de separación de gases se encuentra en la industria del gas natural. Volúmenes grandes de gas natural son considerados como de baja calidad debido al alto contenido de nitrógeno, generalmente arriba de la especificación que es $< 4\%$. Actualmente la separación de nitrógeno (N_2) se realiza por medio de destilación criogénica, que tiene el beneficio adicional de separar muchos de los hidrocarburos pesados. Sin embargo, las plantas de separación criogénica de nitrógeno-gas natural requieren de una gran inversión de capital y deben de manejar un volumen alto de gas para tener la ventaja de ser rentables. Las membranas de separación tienen un gran potencial donde la destilación criogénica no es viable económicamente [38].

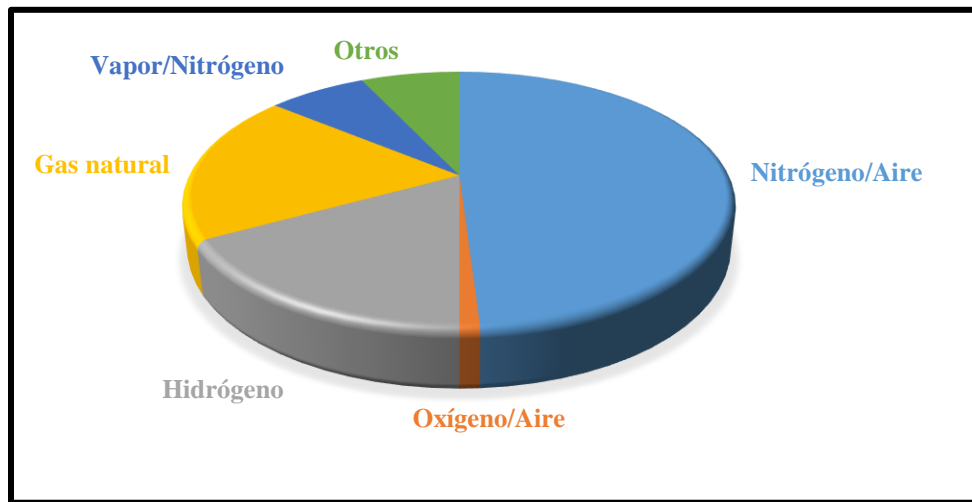


Figura 1.1. Mercado Actual de procesos de separación de gases basados en membranas.

Fuente: adaptado de Baker [37].

1.2 Clasificación de las membranas de separación de gases

Las membranas de separación de gases se pueden clasificar de diversas formas, tales como en función de la barrera selectiva, estructura-morfología y por el material de la membrana [39]. En el caso de los tipos de materiales, las membranas pueden ser poliméricas o inorgánicas. A continuación se describe brevemente estos dos tipos de membranas.

1.2.1 Membranas poliméricas

Actualmente las membranas poliméricas son el material dominante en la industria de las membranas de separación de gases. Los polímeros tienen múltiples ventajas sobre los materiales inorgánicos [40]. Estas ventajas incluyen la facilidad de procesamiento y un buen desempeño para realizar la separación. Estas membranas pueden ser procesadas en diferentes geometrías, tales como membranas planas y fibras huecas asimétricas, entre otras.

La principal desventaja de las membranas poliméricas es que existe una relación entre productividad (permeabilidad) y la eficiencia de separación (selectividad) que opera como una limitante para alguna de las dos. En 1991, Robeson analizó el comportamiento de separación de varias membranas poliméricas y discutió este comportamiento en función de las llamadas curvas del “límite superior” [3]. Estas curvas muestran la relación tradicional

entre permeabilidad y selectividad para membranas poliméricas. En la Figura 1.2 se muestra el diagrama de Robeson para la permeabilidad del CO₂ contra la selectividad en una mezcla CO₂/CH₄. Se observa en este diagrama que, como regla general, a medida que aumenta la selectividad del CO₂ en la mezcla, la permeabilidad del mismo disminuye, siendo esta relación, como se mencionó anteriormente, la principal desventaja de las membranas poliméricas.

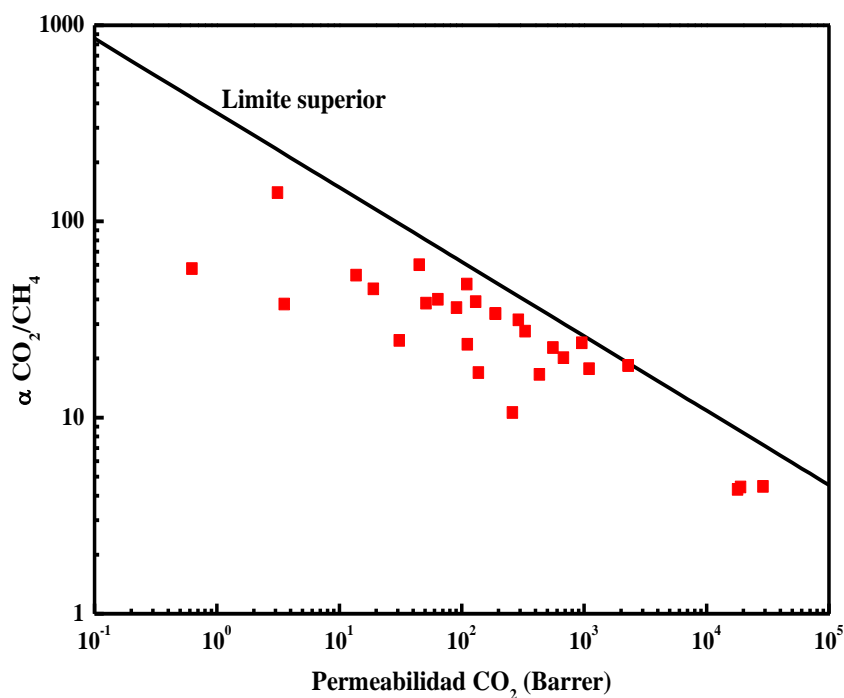


Figura 1.2. Diagrama de Robeson de la permeabilidad del CO₂ (Barrer) vs CO₂/CH₄.

Fuente: adaptado de Robeson [3] y Cecopieri-Gómez et al. [41]

1.2.2 Membranas inorgánicas

Existen tres tipos de membranas inorgánicas porosas que han sido investigadas para la separación de gases: zeolitas, sílice y mallas moleculares de carbón. Las membranas de sílice son muy comunes para separar el hidrógeno de gases como los hidrocarburos (moléculas grandes). Sin embargo, sus características no son tan fáciles de reproducir, lo cual ha sido una limitación; además otra desventaja es que este tipo de membranas está limitada a la separación de moléculas con una gran diferencia de tamaño.

Las zeolitas son materiales cristalinos formados principalmente por aluminio, silicio y oxígeno [42]. Las estructuras cristalinas de las zeolitas son estructuras porosas con una gran rigidez y formas determinadas que actúa como un tamiz molecular (Figura 1.3). Debido a esto, las zeolitas son altamente selectivas y son útiles para separar isómeros. La desventaja de las zeolitas es la dificultad para formar una estructura continua libre de defectos. Los defectos intracristalinos disminuyen las propiedades de separación de estos materiales y por lo tanto, el escalamiento a membranas de nivel industrial no ha sido exitoso.

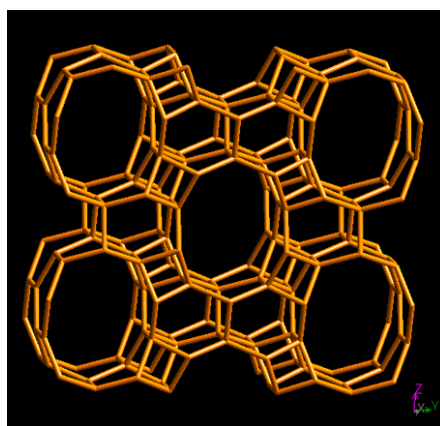


Figura 1.3. Estructura cristalina de la zeolita tipo AEL.

Fuente: Asociación internacional de zeolitas (IZA-SC) [43].

Las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) constituyen una nueva y atractiva clase de membranas con características distintivas y un excelente rendimiento en la separación de gases [21]. Este material está formado por carbono con estructuras turboestráticas, las cuales consisten en empaques irregulares de carbono con hibridación sp^2 [40]. En la Figura 1.4 se muestra la estructura hipotética del carbono turboestrático. Estas membranas inorgánicas tienen características deseables, como son la excelente estabilidad térmica y química, y la capacidad de sobrepasar la relación permeabilidad-selectividad de las membranas poliméricas [25, 41]. Estas membranas están caracterizadas por una estrecha porosidad ($\sim 3\text{--}6 \text{ \AA}$) lo que permite una discriminación entre los gases por la diferencia de tamaño de las moléculas [45]. Uno de los principales factores que influyen en las propiedades finales de las membranas CMM es la selección del

material precursor, los cuales deben de ser polímeros altamente aromáticos y que no fundan durante el tratamiento térmico [23]. Diversos polímeros han sido utilizados para fabricar membranas CMM, entre los que resaltan las poliimididas aromáticas, debido a sus altas temperaturas de transición vítrea, alto punto de fusión, así como a la alta estabilidad térmica y estructural.

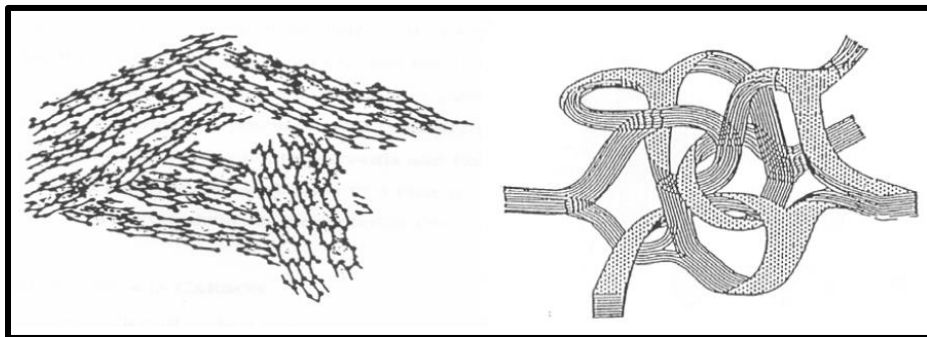


Figura 1.4. Estructuras hipotéticas del carbono turboestrático.

Fuente: adaptado de Pierson [46] y Jenkins y Kawamura [47].

1.3 Síntesis de poliimididas

Las poliimididas aromáticas son el grupo de polímeros que resultan de una reacción de policondensación entre un dianhídrido y una diamina. La formación de las poliimididas mediante este método, se realiza en dos pasos, como se muestra en la Figura 1.5.

1. Formación del ácido poliámico. Este paso consiste en la reacción del dianhídrido y la diamina en condiciones ambientales en solvente aproticos dipolares, como dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF) o N-metilpirrolidona (NMP) [48]. Se produce el ataque nucleofílico por parte del grupo amino sobre uno de los carbonos del grupo carbonilo del dianhídrido, ocasionando la apertura del anillo con la formación de una amida con grupos carboxílicos libres [49].
2. La ciclodeshidratación del ácido poliámico para la formación de la poliimida. Este proceso se realiza mediante calentamiento por arriba de 150°C y/o mediante el uso de agentes deshidratantes como anhídrido acético-piridina.

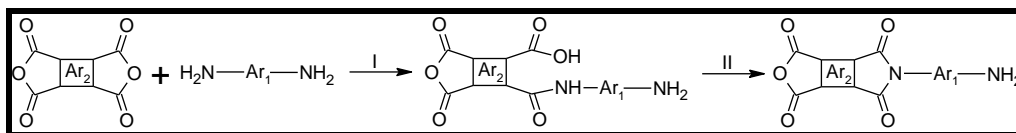


Figura 1.5. Esquema de reacción para la obtención de poliimidas.

Fuente: adaptado de Juan y Seva [49].

1.3.1 Métodos de síntesis de poliimidas

Las poliimidas son polímeros que poseen baja solubilidad en solventes orgánicos, por lo que sintetizarlos mediante un solo paso resulta difícil [50]. Sin embargo, en fechas recientes, diversas investigaciones han logrado sintetizar poliimidas mediante policondensaciones de un solo paso.

1.3.1.1 Policondensación de dos pasos

En el caso de la policondensación de dos pasos, esta consiste en realizar en una primera etapa la formación del ácido poliámico. Posteriormente se obtiene la forma física del producto final (fibra, película, lamina, recubrimiento) a partir del ácido poliámico y se lleva a cabo el proceso de ciclado mediante temperatura o por métodos químicos.

En el caso del ciclado térmico, este se lleva a cabo a temperaturas entre 150 y 350 °C o superiores, dependiendo de la temperatura de transición vítrea del polímero [49]. Por lo tanto este proceso térmico varía con la estructura del polímero. Sin embargo, este tratamiento suele dar como resultados poliimidas insolubles, debido a las reacciones colaterales de entrecruzamiento que se producen. En la Figura 1.6 se muestra el mecanismo de reacción que se lleva a cabo durante el ciclado térmico.

En la ciclación química, la formación del enlace imida se lleva a cabo mediante la adición de un anhídrido (generalmente anhídrido acético) y una base, comúnmente una amina terciaria (piridina, trietilamina o quinoleína). En este proceso, el ácido carboxílico del ácido poliámico es transformado en un anhídrido mixto que favorece el ataque nucleófilo del nitrógeno amídico. En la Figura 1.7 se muestra el mecanismo de reacción para la ciclación química.

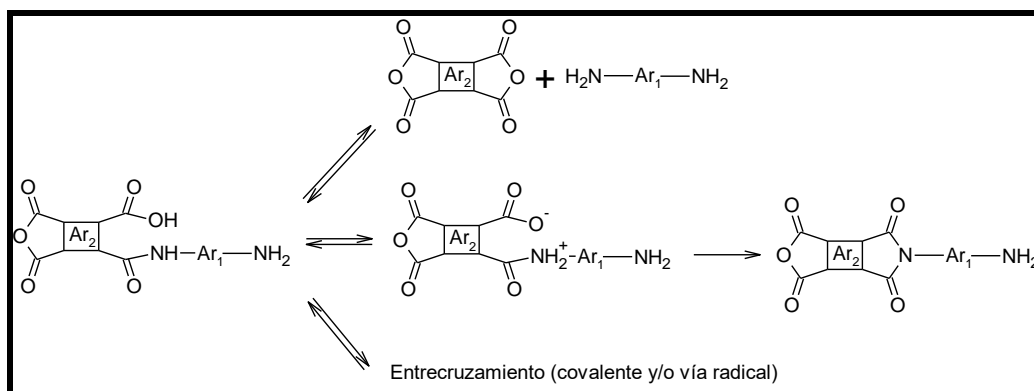


Figura 1.6. Esquema de reacción de la ciclodeshidratación térmica del ácido poliámico.

Fuente: adaptado de Juan y Seva [49].

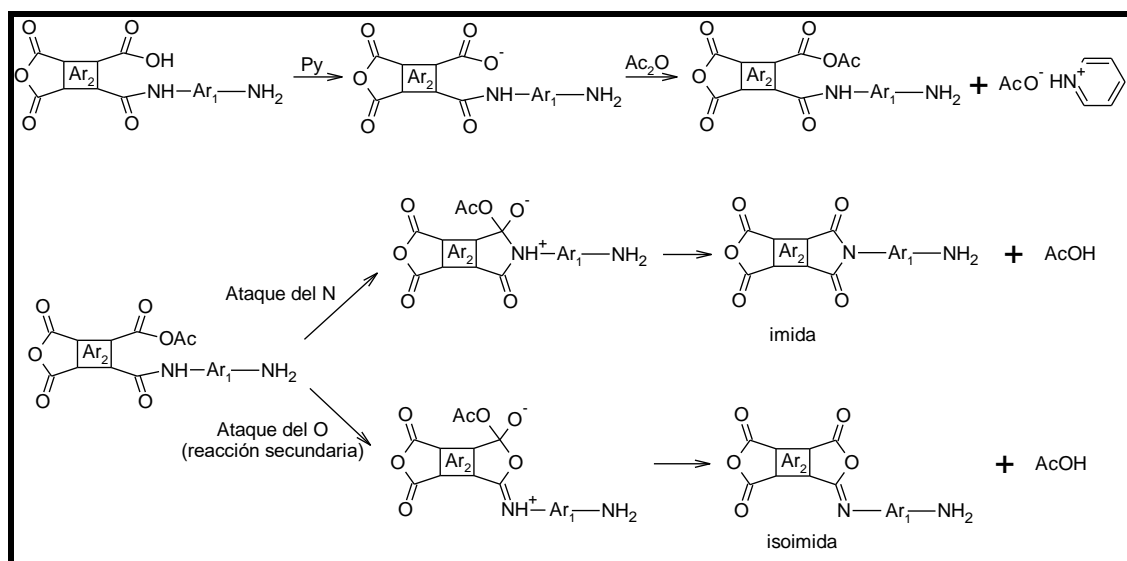


Figura 1.7. Esquema de reacción de la ciclodeshidratación química de la poliimida.

Fuente: adaptado de Juan y Seva [49].

Para que exista un crecimiento de las cadenas del ácido poliámico, se deben de cumplir algunos requisitos, tales que los monómeros a utilizar deben de ser de alta reactividad y de alta pureza. La reactividad de los monómeros depende de la electrofilicidad de los grupos carbonilos del dianhídrido y la nucleofilicidad del átomo de nitrógeno en la diamina. En el caso de las diaminas, la presencia de grupos electrodonadores en el anillo aromático de la diamina aumenta su reactividad. El orden de adición de los monómeros es otro factor

importante, debido a que es necesario adicionar el dianhídrido a la solución de diamina, para evitar la reacción del monómero electrófilo con el agua presente en el medio [51].

El solvente es otro factor importante a considerar, ya que la presencia de disolventes que proporcionen interacciones fuertes de tipo ácido-base con el ácido poliámico favorece que el equilibrio químico se desplace hacia los productos, lo que ayuda al crecimiento de la cadena polimérica.

1.3.1.2 Policondensación de un paso

En este caso, se utilizan solventes de alto punto de ebullición, tales como NMP, nitrobenzono, m-cresol, entre otros. La poliimida formada debe ser soluble en el medio de reacción, ya que durante el proceso de reacción, se lleva a cabo el crecimiento de la cadena (formación del ácido poliámico) y la ciclación para la obtención de la poliimida. Para que este proceso se lleve a cabo de manera simultánea, el medio de reacción se calienta a temperatura de 180-220 °C [52]. Frecuentemente se utilizan catalizadores como quinoleína, aminas terciarias, metales alcalinos y sales de Zinc de ácidos carboxílicos para favorecer la formación del enlace imida. Una última mejora consiste en el uso de ácidos de Brønsted como medio de reacción (disolvente y catalizador) entre los que destaca el ácido benzoico o el ácido salicílico [46, 50], los cuales incrementan la velocidad de reacción de diaminas pocas reactivas.

La ventaja de la policondensación de un solo paso es que evita el entrecruzamiento de las cadenas, así como la formación de enlaces isoimida, por lo que las poliimididas obtenidas por este método pueden ser transformadas en un proceso posterior o ser reutilizadas.

1.4 Modelos matemáticos para la estimación de los coeficientes de permeabilidad en mezclas poliméricas

Como la preparación de mezclas de polímeros se clasifica entre una de las formas más rentables de mejorar las propiedades de los polímeros existentes, es muy deseable ser capaz de predecir (ser capaz de predecir) los valores de las propiedades físicas de las mezclas preparadas [54]. Una de estas propiedades son los coeficientes de permeabilidad (P).

Existen varios modelos reportados que podrían emplearse para estimar P en mezclas poliméricas. El caso más sencillo para mezclas miscibles puede describirse mediante la ecuación 1.1 [55].

$$\ln P_m = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (1.1)$$

Donde P_m , P_1 , y P_2 son los coeficientes de permeabilidad de la mezcla, y de los polímeros 1 y 2, respectivamente. ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumen del polímero 1 y 2.

Las mezclas en donde existe separación de fases son más complejas de modelar, debido a los cambios que ocurren cuando el polímero 1 o el polímero 2 son la fase continua o dispersa [56]. Diferentes modelos han sido propuestos con el fin de explicar el comportamiento de la permeabilidad en las mezclas heterogéneas. El modelo más simple supone una orientación de los dominios y fue propuesto por Kofinas *et al.* [57] Ellos propusieron una expresión para P cuando los dominios están orientados en forma paralela a la dirección de la permeación del gas o cuando los dominios están orientados en serie con respecto a la dirección de permeación del gas. Los modelos en paralelo o en serie, representan los extremos de las fases continuas o discontinuas.

Para el caso en donde no es posible suponer una orientación de los microdominios, estos modelos no muestran un buen ajuste a los valores experimentales. Otro modelo comúnmente utilizado para mezclas heterogéneas es el modelo de Maxwell [58], el cual asume que los dominios esféricos de uno de los componentes están dispersos en la matriz del otro componente (fase continua). Otra correlación bastante utilizada es el modelo de Bruggeman (ecuación 1.2), el cual es utilizado en mezclas con separación de fases y representa el empaquetamiento al azar de partículas dispersas e isométricas en la fase continua [97, 98].

$$P_m = P_c \left[\frac{P_d/P_c - P_m/P_c}{(1 - \phi_d)(P_d/P_c - 1)} \right]^3 \quad (1.2)$$

donde los subíndices m , d y c estar referidas a la mezcla, la fase dispersa y la fase continua, respectivamente. Cuando una fase es enteramente la fase continua en ambos extremos del rango de composición, los modelos en paralelo, en serie, Maxwell y Bruggeman ofrecen un ajuste razonable [56]. Sin embargo, para composiciones intermedias, todos estos modelos fallan. Kolarik *et al.* [61] propusieron un modelo (modelo de caja equivalente, MCE) que

emplea una combinación de las contribuciones de los modelos en serie y paralelo a las mezclas con separación de fases. Este modelo presenta la mejor aproximación en el rango intermedio de composición para meclas poliméricas [56]:

$$P_m = P_1\phi_{1p} + P_2\phi_{2p} + \frac{(\phi_{1s} + \phi_{2s})^2}{\frac{\phi_{1s}}{P_1} + \frac{\phi_{2s}}{P_2}} \quad (1.3)$$

Donde ϕ_{1p} , ϕ_{2p} , ϕ_{1s} y ϕ_{2s} están definidas por las expresiones

$$\phi_{1p} = [(\phi_1 - \phi_{1cr}) / (1 - \phi_{1cr})]^{T_1} \quad \phi_{1s} = \phi_1 - \phi_{1p} \quad (1.4)$$

$$\phi_{2p} = [(\phi_2 - \phi_{2cr}) / (1 - \phi_{2cr})]^{T_2} \quad \phi_{2s} = \phi_2 - \phi_{2p} \quad (1.5)$$

Donde ϕ_{1cr} , ϕ_{2cr} son los valores críticos de percolación de los componentes 1 y 2. T_1 , T_2 son los exponentes críticos universales para los componentes. Para dominios esféricos:

$$T_1 = T_2 = 1.833 \quad (1.6)$$

$$\phi_{1cr} = \phi_{2cr} = 0.156 \quad (1.7)$$

En el caso de baja concentración:

$$\phi_{1p} = 0 \quad \phi_{1s} = \phi_1 \quad (\text{cuando } 0 < \phi_1 < \phi_{1cr}) \quad (1.8)$$

$$\phi_{2p} = 0 \quad \phi_{2s} = \phi_2 \quad (\text{cuando } 0 < \phi_2 < \phi_{2cr}) \quad (1.9)$$

1.5 Membranas de carbono de mallas moleculares

Las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) son membranas inorgánicas, formadas mediante la pirólisis controlada de diversos materiales poliméricos [23]. Durante la pirólisis sucede el rompimiento y reorganización en las cadenas de los polímeros, con la formación y liberación de pequeñas moléculas de gas y la formación de radicales libres [62]. Estos radicales libres ocasionan el entrecruzamiento entre e intercadenas, obteniéndose una red aromática en 3D similar a la estructura del grafeno [43, 44]. Conforme se incrementa la temperatura de pirólisis, las láminas de carbono con hibridación sp^2 tienden a alinearse para formar estructuras ordenadas de corto alcance [62]. De manera general, se espera que estas estructuras turboestráticas sean amorfas e isotrópicas (ver Figura 1.4). Debido a las imperfecciones que existen entre regiones ordenadas, se forman las estructuras de poros de tipo “ranura”, lo que implica una distribución de poro de tipo bimodal, con microporos entre 6 y 20 Å, conectadas mediante

ultramicroporos (tamaños menores a 6 \AA) que ejercen la función de malla molecular. Esta morfología permite que las membranas posean al mismo tiempo alta permeabilidad y alta selectividad a diferentes pares de gases [63]. En la Figura 1.8 se muestra la estructura de poro idealizada en donde se encuentran los microporos (con diámetro d_{mp}) y ultramicroporos (diámetro d_{up}); d_λ representa la dimensión del tamaño de salto de la molécula del gas.

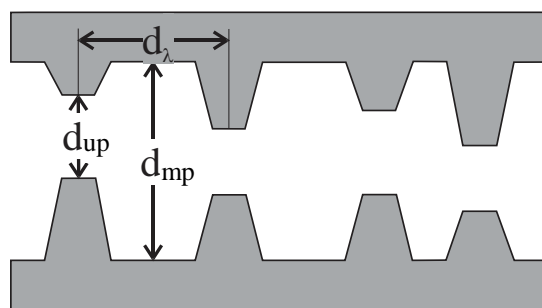


Figura 1.8. Estructura de poro idealizada en las membranas de carbón de tamiz molecular.

Fuente: adaptado de Steel [63].

1.6 Formación de membranas CMM

La pirólisis (algunas veces llamada carbonización) es el proceso mediante el cual un precursor polimérico adecuado es calentado en una atmósfera controlada (vacío o inerte) hasta su temperatura de pirólisis mediante una tasa específica de calentamiento durante un tiempo específico [29].

En la Figura 1.9 se muestra el proceso general para la obtención de una membrana de carbono de malla molecular. Durante este proceso de carbonización, se forma la estructura porosa de la membrana de carbono y esto determina la habilidad de la membrana de carbono para la separación de gases [29]. Dependiendo del tipo de membrana, se pueden agregar o eliminar etapas en dicho proceso.

La estructura de los poros en las membranas de carbono de mallas moleculares es una función de varios parámetros, incluidos el tamaño de las regiones microcristalinas y el grado de orden o empaquetamiento dentro del material [40]. Cada uno de estos parámetros

está relacionado con diversos factores, como el precursor polimérico y las condiciones de pirólisis, las cuales determinan las propiedades finales de este tipo de membranas.

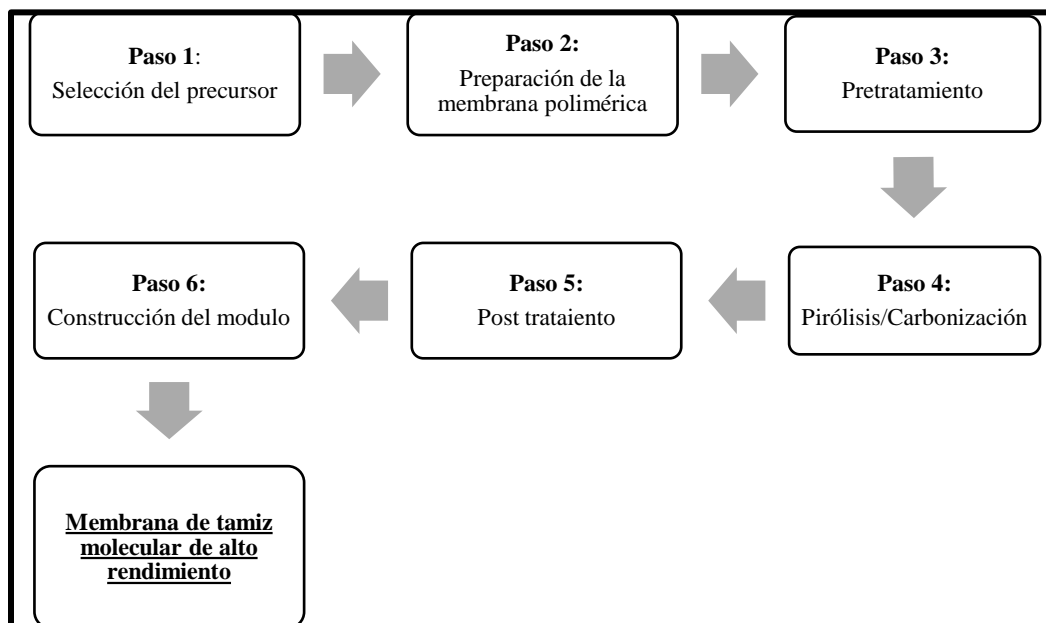


Figura 1.9. Proceso de fabricación de una membrana molecular de carbón.

Fuente: adaptado de Saufi e Ismail [29].

1.6.1 Precursores poliméricos

La elección del precursor polimérico es el primer factor importante, debido a que la pirólisis de diferentes precursores puede resultar en diferentes clases de membranas de carbón [64]. Los polímeros a utilizar en la fabricación de membranas de carbono de mallas moleculares deben de cumplir una serie de requisitos, tales como un alto contenido de anillos aromáticos, alta temperatura de transición vítrea, T_g , químicamente estables y propiedades superiores de separación [65].

Una variedad de polímeros termófixos han sido utilizados para producir membranas de carbono de mallas moleculares. Koresh y Soffer en 1983 [66] produjeron la primera membrana CMM en forma de fibras huecas mediante la pirólisis de fibras huecas de celulosa. Los autores mencionados sugirieron que los polímeros que podrían ser utilizados como precursores en este tipo de membranas no deberían fluir antes de su descomposición.

Desde entonces numerosos precursores sintéticos han sido utilizados para la formación de estos tipos de membranas, tales como poliimididas y sus derivados, poliacrilonitrilo (PAN), resinas fenólicas, terpolímero de cloruro de polivinilideno-acrilato (PVDC-AC), fenol formaldehído, entre otros.

Sin embargo, en la actualidad, el precursor polimérico más utilizado son las poliimididas, debido a su alta estabilidad térmica, fácil procesamiento y buenas características de separación en las membranas poliméricas [67]. Dentro de este grupo de precursores se pueden mencionar investigaciones recientes de Fu *et al.* [68], en las cuales obtuvieron membranas de carbón a partir de poliimididas sintetizadas a partir del dianhídrido 6FDA. Estas membranas mostraron altas permeabilidades a diferentes gases (en el caso del CO₂, superior a 20000 barrer) y elevadas selectividades a pares de gases como CO₂/CH₄ y O₂/N₂. Otro trabajo es el desarrollado por Ning y Koros [62], en el cual se reporta la obtención de membranas de tamiz molecular formadas a partir de la poliimida comercial Matrimida® con altos factores de separación para el par de gas N₂/CH₄ ($\alpha_{N_2/CH_4} = 7.69$).

En años recientes, los polímeros con microporosidad intrínseca (PIM, por sus siglas en inglés), un nuevo grupo de polímeros, han sido estudiados para la fabricación de membranas CMM, debido a sus excelentes propiedades de transporte de gases. Las membranas PIM se definen como membranas que poseen cavidades intermoleculares que se encuentran interconectadas [69], lo que hace que posean alta fracción de volumen libre (FVL), y por lo tanto elevados coeficientes de permeabilidad a los gases.

Salinas *et al.* [34] reportaron por primera vez la obtención de membranas CMM a partir de un polímero con microporosidad intrínseca. Ellos utilizaron como material precursor al PIM-1 y obtuvieron membranas CMM a 600°C y 800°C, obteniendo como resultado, que las membranas de carbono presentan una ganancia en el factor de separación de más de un orden de magnitud, mientras que los coeficientes de permeabilidad para todos los gases disminuyen hasta un orden de magnitud.

En otro trabajo diferente, Salinas *et al.* [70] reportaron la fabricación de membranas CMM a partir del polímero con microporosidad intrínseca PI-6FDA-OH, encontrando que la membrana CMM fabricada a 600°C mostro un aumento en el coeficiente de permeabilidad para el gas etileno, así como una ganancia en el factor de separación para el par de gases

etileno/etano. Por consiguiente, los valores de esta membrana se ubicaron por encima del límite superior de Robeson para el par de gases anteriormente descrito.

Investigaciones recientes acerca de membranas CMM están centradas en dos enfoques: la selección de nuevos polímeros precursores y el uso de mezclas o materiales compuestos como precursores [61, 62]. Esta última opción parece ser bastante atractiva, debido a que combina las características de dos o más polímeros, logrando con esto una membrana CMM con características superiores a las membranas de carbono de mallas moleculares obtenidas para cada polímero. Un buen ejemplo es el trabajo de Hosseini y Chung [21] en el cual combinaron PBI (polibenzimidazol) con 3 tipos de poliimidas (Matrimida 5218, Torlon 4000T y P84). Obtuvieron como resultado que la membrana de carbono de mallas moleculares derivada de Matrimida/PBI (50/50 %p/p) exhibió las mejores características de separación en comparación con el resto de las mezclas e incluso de los polímeros puros.

En otro trabajo, Zhang *et al.* [73] obtuvieron membranas CMM a partir de mezclas de resinas de fenol formaldehído (PFNR) con polietilenglicol (PEG), obteniéndose mejores resultados en las membranas de carbono derivadas de las mezclas que contenían una mayor cantidad de PEG (relación de 0.15 PEG/PFNR en p/p).

Youn-Kook *et al.* en el 2005 [74] elaboraron membranas de mallas moleculares a partir de mezclas de poliimida (PI)/polivinilpirrolidona (PVP) al 5 %p/p de PVP con diferentes pesos moleculares de PVP (MW = 10000, 40000 y 55000). Los resultados mostraron que la permeabilidad de las membranas CMM aumenta conforme aumenta el peso molecular de PVP, mientras que la permselectividad disminuye.

Recientemente, Hosseini *et al.* [75] obtuvieron membranas CMM a partir de la mezcla de PBI con tres diferentes poliimidas. Los resultados mostraron que la estructura de la poliimida influye en las propiedades de permeabilidad y selectividad de las membranas; obteniendo para la mezcla de poliimida Kapton® y PBI una selectividad ideal de 204 para el par CO₂/CH₄, lo cual representa una mejora en la selectividad en comparación con las membranas de mallas moleculares obtenidas a partir de los polímeros puros.

1.6.2 Temperatura final de pirólisis

Temperatura de pirólisis es el término general usado para la temperatura más alta a la que un precursor polimérico es llevado durante el proceso de pirólisis. Esta temperatura generalmente es elegida por encima de la temperatura de descomposición del polímero, pero por debajo de la temperatura de grafitización, por lo tanto la temperatura de pirólisis está fuertemente relacionada con las propiedades de los precursores.

Como regla general, un incremento en la temperatura de pirólisis (arriba del punto de descomposición) descenderá la permeabilidad de la membrana CMM e incrementará la selectividad [23], esto debido a que las estructuras amorfas obtenidas durante la pirólisis tienden a ordenarse y formar estructuras de tipo grafeno a medida que la temperatura de pirólisis se acerca a la temperatura de grafitización, dando lugar a estructuras de carbono más ordenadas y con una menor dimensión de microporos, lo cual produce una densificación de los materiales, disminuyendo así el espaciado interplanar promedio en las membranas [27], aumentando la capacidad de separación de gases de las membranas CMM. Por lo tanto, la temperatura final de pirólisis es un factor importante a considerar para las propiedades de transporte y separación de gases de las membranas de carbono de mallas moleculares.

Se han realizado diversos estudios para entender la influencia de la temperatura final de pirólisis en las propiedades finales de las membranas pirolizadas. Steel y Koros [27] obtuvieron membranas CMM a partir de las poliimidas denominadas 6FDA/BPDA-DAM y Matrimida® a dos temperaturas finales de pirólisis: 550 y 800°C. Sus resultados mostraron que un incremento en la temperatura final de pirólisis ofrece una mejor selectividad a diferentes pares de gases, mientras que la permeabilidad tiende a disminuir, ocasionando que en el caso de la poliimida 6FDA/BPDA-DAM, la permeabilidad de la membrana a 800°C sea menor que la permeabilidad de su respectiva membrana polimérica. Por lo tanto, concluyeron que las membranas obtenidas a 550°C son más atractivas debido a que presentan altos flujos de gas y altos valores de selectividad ideal en comparación a sus precursores poliméricos.

En otro trabajo, Salinas *et. al* [70] obtuvieron membranas de carbono a partir de la poliimida PIM-6FDA-OH utilizando las temperaturas finales de pirólisis de 600 y 800°C.

En la Figura 1.10 se muestra la forma en que ellos representan la evolución de la estructura de las membranas con respecto a la temperatura. Se observa que a 500°C la membrana tiende a aumentar la distancia que existe entre la cadena, lo que ocasiona que la permeabilidad aumente considerablemente, sin embargo se vuelve poco selectiva. Cuando la temperatura se incrementa a 600°C, la estructura de la membrana cambia y empieza a existir un ordenamiento lo que ocasiona que la aparición de mallas moleculares que restringe el paso de los gases de mayor tamaño molecular, mientras que los gases de menor diámetro cinético aumentan su velocidad de flujo; esta tendencia se mantiene en 800°C, siendo esta membrana la más selectiva de todas las estudiadas.

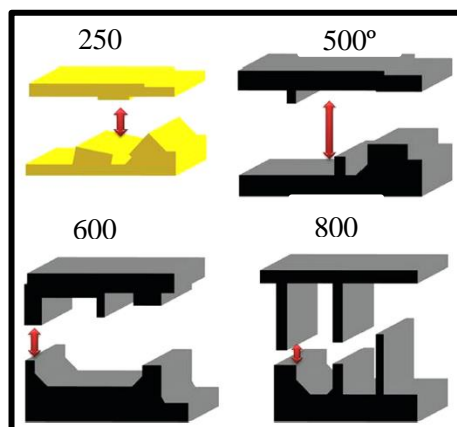


Figura 1.10. Evolución esquemática de la estructura de poro de la membrana de PIM-6FDA-OH y sus correspondientes membranas de carbón a 600 y 700°C.

Fuente: Salinas et al. [70]

1.6.3 Rampa de calentamiento y reposo térmico

Otro parámetro importante a tener en cuenta en el proceso de pirólisis es el camino a seguir para llegar a la temperatura final de pirólisis, es decir, el protocolo de pirólisis. Dentro de este parámetro existen dos factores que influyen en las propiedades finales de las membranas de carbono, la rampa de calentamiento y el reposo térmico. El primero de ellos se refiere a la velocidad de incremento de la temperatura en el proceso de pirólisis para poder alcanzar la temperatura final, mientras que el reposo térmico está referido al tiempo

en que la membrana es mantenida a la temperatura final y sirve como una herramienta para ajustar las propiedades de la membrana de carbono [76].

De manera general, se ha comprobado que utilizar incrementos pequeños de temperatura para alcanzar la temperatura final de pirólisis, favorece a la obtención de mejores propiedades de transporte y selectividad de las membranas pirolizadas. Hosseini y Chung [21] reportan la fabricación de membranas de carbono utilizando un protocolo de pirólisis en el cual la rampa de calentamiento inicia en 15°C/min, seguido de 4, 2.5 y finalmente 0.2°C/min, con un reposo térmico de 2 h.

Steel y Koros [27] reportan la preparación de membranas pirolizadas utilizando una rampa de calentamiento de 4 °C/min y dos diferentes tiempos de reposo, 2 y 8 h. Los resultados mostraron que utilizando un tiempo de reposo térmico de 8 h, disminuye ligeramente la permeabilidad de la membrana, mientras que la selectividad tiende a aumentar (Figura 1.11).

1.6.4 Atmósfera de pirólisis

El último factor a considerar en un proceso de pirólisis es la atmósfera a utilizar, ya que la presencia de oxígeno puede causar que la membrana se degrade totalmente y se obtengan cenizas. El efecto de la atmósfera de pirólisis ha sido estudiado por diversos investigadores. Estudios previos han mostrado que la pirólisis realizada en condiciones de vacío produce membranas CMM más selectivas pero menos permeables a los gases que las membranas obtenidas bajo atmósfera inerte [77]. Hosseini *et al.* [75] utilizaron diferentes niveles de vacío para producir membranas de carbono, encontrando que las propiedades finales de las membranas CMM son afectadas por esta variable, ya que altos niveles de vacío (10^{-7} torr) producen membranas con alta selectividad ideal, mientras que cuando el proceso de pirólisis se realiza en un vacío menor (10^{-3} torr), las membranas CMM tienden a tener una mayor permeabilidad a los gases pero presentan una disminución en su selectividad ideal.

Sin embargo, se ha encontrado que la pirólisis realizada en vacío produce membranas CMM en las cuales es difícil de reproducir los resultados debido a la falta de control en el nivel de vacío. Por esta razón la pirólisis en atmósferas inertes resulta más atractiva para la obtención de este tipo de membranas. Se ha reportado que atmósferas de nitrógeno, argón,

helio o dióxido de carbono no ocasionan diferencias significativas en las propiedades de transporte de gases de las membranas [53, 68].

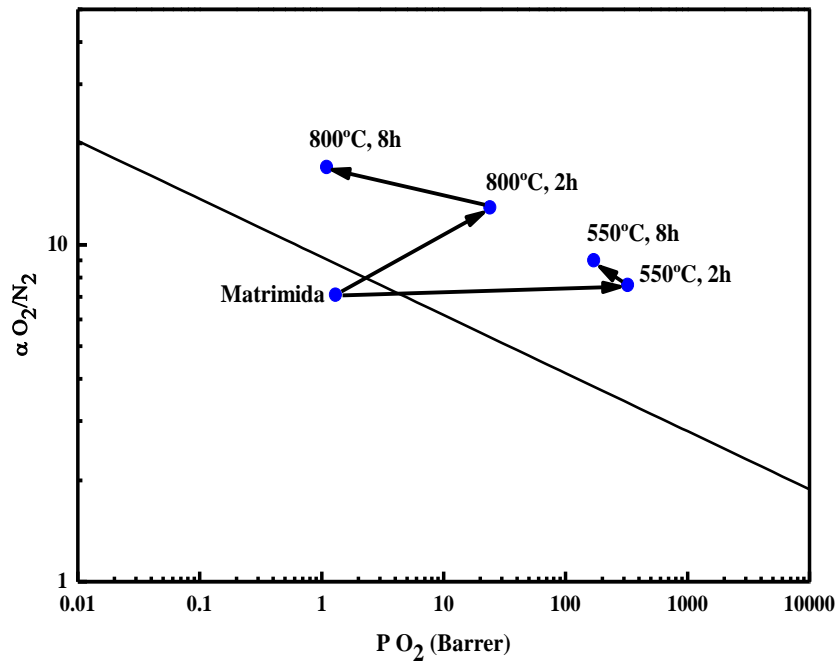


Figura 1.11. Efecto del reposo térmico en las propiedades de transporte y separación para una membrana de carbón de tamiz molecular.

Fuente: adaptado de Steel y Koros [27].

1.7 Fundamentos de transporte de gases en membranas poliméricas y membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM)

Una membrana para separación de gases es una barrera selectiva. Cuando una mezcla de gases es puesta en contacto en el lado de la membrana con mayor presión, ciertos componentes, de manera selectiva, pasan a través de la membrana como una corriente de permeado, mientras que otros componentes son rechazados [77].

Los mecanismos de transporte que ocurren en una membrana pueden ser de cinco tipos: difusión de Knudsen, condensación selectiva, adsorción selectiva, tamiz molecular y solución-difusión [79]. En la Figura 1.12 se esquematiza estos mecanismos de transporte a través de membranas moleculares.

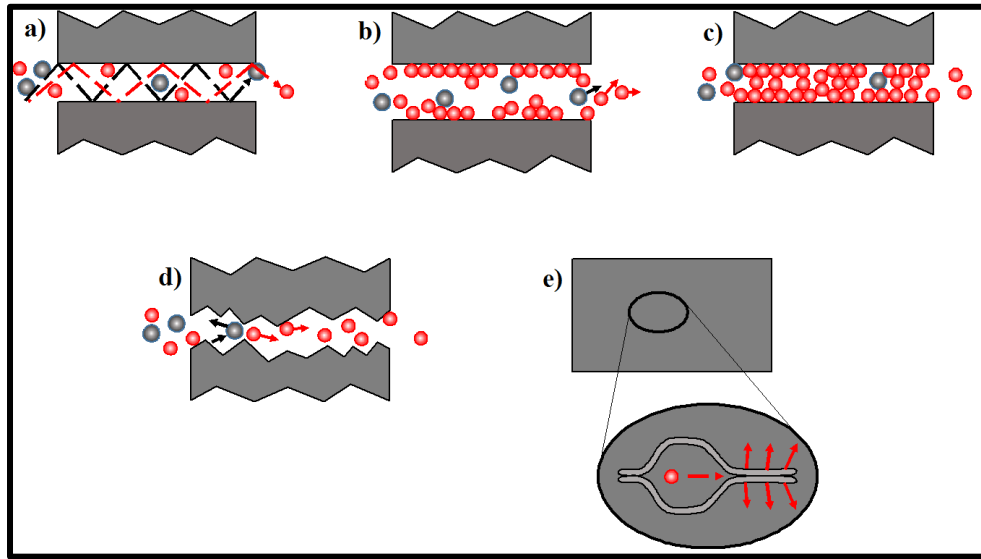


Figura 1.12. Mecanismos de transferencia de masa a través de membranas microporosas: (a) difusión de Knudsen, (b) adsorción selectiva, (c) condensación selectiva, (d) tamiz molecular y (e) solución-difusión.

Fuente: adaptado de Hägg et. al [80] y Ning [77].

En la difusión de Knudsen [Figura 1.12(a)], las moléculas de gas permean a través de los poros en la membrana. Si el tamaño de poro es más pequeño que la trayectoria media libre de la molécula, entonces ocurre la difusión de Knudsen [80]. La adsorción selectiva [Figura 1.12(b)] se efectúa cuando uno o más de los componentes de la alimentación es preferencialmente adsorbido dentro de la membrana, seguido de la difusión de las especies adsorbidas a través de la membrana. La eficiencia de separación para este mecanismo es función de la naturaleza fisicoquímica de la superficie del poro y del tamaño del poro [81]. La condensación selectiva [Figura 1.12(c)] ocurre cuando uno o más de los componentes de la mezcla gaseosa condensa en los poros de la membrana. Cuando el poro está lleno, entonces el material condensado se difunde a través de la membrana.

Por otra parte, el tamizado molecular [Figura 1.12(d)] ocurre cuando las moléculas permeadas son separadas mediante su tamaño molecular, utilizando la estructura del poro de la membrana. En este proceso, los “ultramicroporos” limitan la difusión de las especies que poseen tamaños moleculares similares. La difusión a través de los ultramicroporos requiere que las moléculas penetrantes superen la energía de interacción repulsiva que

posee la pared del poro [80]. Las moléculas de tamaños similares pueden ser separadas efectivamente debido a que pequeños cambios en el tamaño resultan en diferencias considerables en la energía de activación de difusión. En el mecanismo de transporte solución-difusión [Figura 1.12(e)], una combinación de tamaño (difusión) y condensabilidad (solubilidad) determina cual gas penetrante permea con mayor velocidad a través de la membrana [77].

1.7.1 Mecanismo de transporte solución-difusión

El transporte de gases a través de membranas poliméricas densas y membranas de carbón de tamiz molecular se puede describir por el mecanismo de solución-difusión. En este mecanismo, el cual se muestra en la Figura 1.13 cuando el gas penetrante es puesto en contacto con la cara de la membrana sometida a la mayor presión (corriente aguas arriba), las moléculas del gas, primero se solubilizan dentro de la membrana, posteriormente difunden a través del material y finalmente se desorben en el lado de la membrana sometida a la menor presión (corriente aguas abajo). La permeabilidad de la membrana se describe por la ecuación 1.10:

$$P = N \frac{l}{\Delta p} \quad (1.10)$$

donde P es la permeabilidad del gas, N es el flujo del gas, Δp es la caída de presión a través de la membrana y l es el grosor de la membrana. La unidad común de la permeabilidad es el barrer ($1 \text{ barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{Hg}$). La difusión de un gas a través de la membrana es gobernada por la ley de Fick, por lo tanto la ecuación 1.10 se puede reescribir como:

$$P = -D(C) \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right] \frac{l}{p_2 - p_1} \quad (1.11)$$

donde C es la concentración del gas, x es la distancia recorrida por el penetrante, $\partial C / \partial x$ es el gradiente de concentración o fuerza impulsora, p_2 y p_1 son las presiones aguas arriba y aguas abajo, respectivamente y $D(C)$ es el coeficiente de difusión, el cual depende de la concentración.

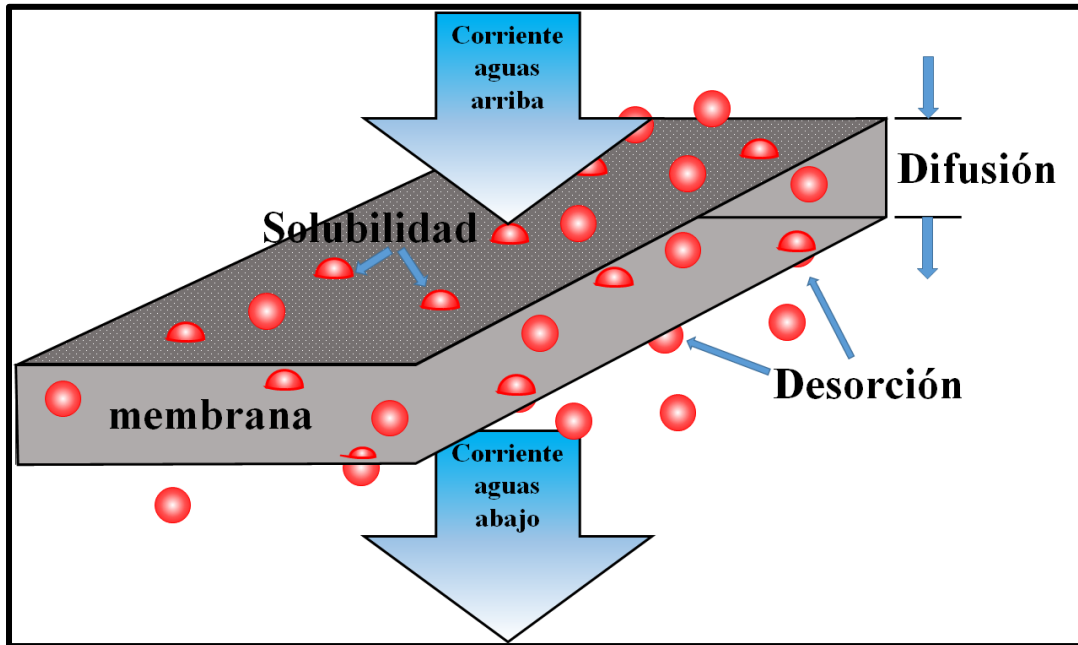


Figura 1.13. Mecanismo de transporte solución-difusión.

Cuando la presión aguas abajo es despreciable, la ecuación 1.11 se puede reescribir como:

$$P = \bar{D} \cdot \bar{S} \quad (1.12)$$

donde \bar{D} y \bar{S} se define mediante las ecuaciones 1.13 y 1.14, respectivamente [40].

$$D = \frac{\int_0^{C_2} D dC}{C_2} \quad (1.13)$$

$$S = \frac{C}{p_2} \quad (1.14)$$

El coeficiente de difusión (\bar{D}) representa un factor cinético o de movilidad, mientras que el coeficiente de solubilidad (\bar{S}) representa un factor termodinámico. Para el caso de las membranas de carbón de tamiz molecular, el coeficiente de difusión depende de la estructura del material y del tamaño de las moléculas penetrantes, mientras que el coeficiente de solubilidad está determinado por la condensabilidad del gas penetrante, de la naturaleza química de la superficie y la porosidad del material [37, 52].

Por otra parte, de acuerdo a Cohen y Turnbull [82], la difusión del gas (D) a través de una membrana polimérica se asume que depende del volumen libre de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D = A_D \exp \left[-\frac{B_D}{FVL} \right] \quad (1.15)$$

donde A_D y B_D son constantes características del sistema polímero-penetrante, el cual es independiente de la concentración del penetrante. Lee *et al.* [83] sugirió que la solubilidad no es una función del volumen libre y, por lo tanto, el coeficiente de permeabilidad (P) está relacionado con el volumen libre, de acuerdo a la siguiente ecuación

$$P = A_P \exp \left[-\frac{B_P}{FVL} \right] \quad (1.16)$$

donde A_P y B_P son también constantes características para cada sistema polímero-penetrante.

La permselectividad de una mezcla de gases es definida como

$$\alpha_{A/B}^* = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1.17)$$

donde x_i e y_i representan las fracciones molares de los componentes en la superficie de la membrana para las caras aguas arriba y aguas abajo, respectivamente. Cuando la presión de la corriente aguas abajo puede ser despreciada por ser demasiado pequeña en comparación de la presión de aguas arriba, entonces la permselectividad puede ser estimada a partir de la selectividad ideal, la cual se define como

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} \quad (1.18)$$

donde A y B representan al gas con mayor y con menor permeabilidad, respectivamente. La ecuación 1.9 muestra que la selectividad ideal puede ser expresada como un producto de la selectividad difusiva y la selectividad por solubilidad [10, 74, 75].

1.7.2 Difusión en las membranas de carbón de tamiz molecular

Las membranas de carbón se definen como estructuras turboestráticas, las cuales proporcionan las propiedades de tamiz molecular de estos materiales. Estas estructuras se visualizan como cavidades grandes interconectadas por canales de tamaño similar a las dimensiones de las moléculas de gas. Para que la difusión de una molécula penetrante se efectúe, es necesario que la molécula posea una energía de activación característica que sobrepase la energía de interacción de repulsión de las paredes de los ultramicroporos. Este

tipo de membranas pueden separar eficientemente moléculas que tienen tamaños moleculares similares, debido a que pequeños cambios en tamaño, resultan en considerables diferencias en la energía de activación de difusión. En la Figura 1.14 se muestra una molécula de gas que originalmente está en la posición 1. Cuando la molécula se mueve a la posición 2, el diámetro del ultramicroporo (d_{up}) es menor que el diámetro de la molécula y por lo tanto la energía de interacción es positiva, por lo tanto, el salto a través del ultramicroporo no es posible, mientras que en la posición 2' puede pasar sin mayor dificultad [63]. Este tipo de difusión activada a través de los ultramicroporos puede ser expresada mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (1.19)$$

siendo D_0 el factor pre-exponencial, E_D es la energía de activación para la difusión, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

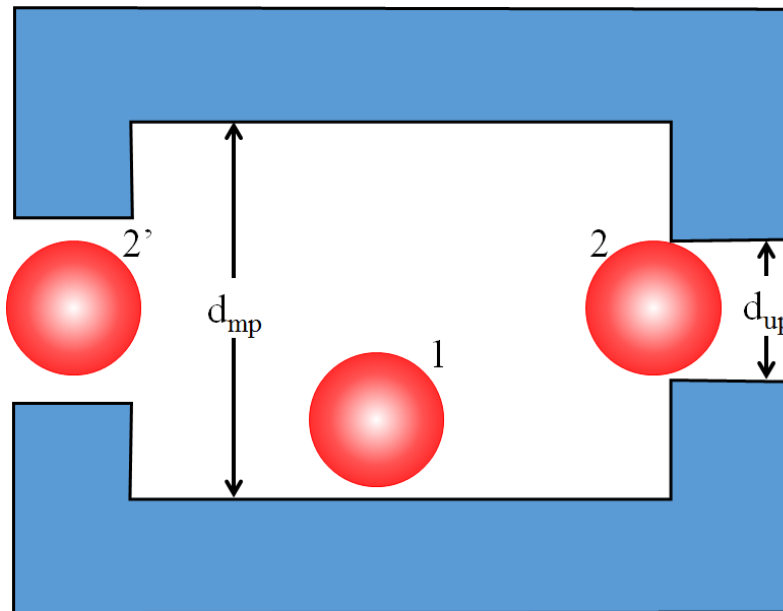


Figura 1.14. Difusión de una molécula de gas a través de un poro idealizado.

Fuente: adaptado de Steel [63].

1.8 Selectividad entrópica y energética en las membranas CMM

La selectividad difusiva es el principal factor que contribuye en la permselectividad de las membranas CMM, como fue discutido anteriormente. Singh and Koros [86] reportaron que la difusión selectiva puede ser separada en dos factores, los cuales son la “selectividad energética” y la “selectividad entrópica”, tal y como se muestra en la ecuación 1.20.

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{D_{0A}}{D_{0B}} \exp\left(-\frac{E_{DA}-E_{DB}}{RT}\right) = \underbrace{\left[\exp\left(\frac{S_{DA}-S_{DB}}{R}\right)\right]}_{\text{Selectividad entrópica}} \underbrace{\left[\exp\left(-\frac{E_{DA}-E_{DB}}{RT}\right)\right]}_{\text{Selectividad energética}} \quad (1.20)$$

Donde S_{DA} y S_{DB} son las entropías de los gases penetrantes A y B, respectivamente y E_{DA} y E_{DB} son las energías de activación para la difusión. La selectividad energética es referida a la diferencia entre las energías de activación para la difusión de los dos penetrantes, mientras que la selectividad entrópica es un factor más complejo, el cual refleja la diferencia en la forma de los penetrantes y está relacionado con la capacidad que poseen las membranas CMM para restringir los grados de libertad de las moléculas penetrantes en sus movimientos vibracionales, rotacionales y de translación [62]. Estos movimientos están definidos por las ecuaciones 1.21–1.25.

Movimiento de translación:

$$F_{trans} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{n/2} a^3 \quad (1.21)$$

Movimiento rotacional:

Diatómico: $F_{rot} = \left(\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right)^{n/2} \quad (1.22)$

Poliatómico: $F_{rot} = \frac{\pi^{n/6}}{\sigma^{n/3}} \left(\frac{T^3}{\Theta_{rA}\Theta_{rB}\Theta_{rC}}\right)^{n/6} \quad (1.23)$

Movimiento vibracional:

Diatómico: $F_{vib} = \left[\frac{\exp\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)}{1-\exp\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)}\right] \quad (1.24)$

$$\text{Poliatómico: } F_{rot} = \prod_{i=1}^n \left[\frac{\exp\left(\frac{\theta_{vi}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\theta_{vi}}{2T}\right)} \right] \quad (1.25)$$

Donde n son los grados de libertad de cada tipo de movimiento de la molécula, m es la masa de la molécula, k es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, T es la temperatura del sistema. Además, a es la longitud de la cavidad cubica en donde el penetrante es confinado, θ_r , θ_{rA} , θ_{rB} y θ_{rC} son las temperaturas rotacionales características, σ es el número de simetría de la molécula, y θ_{vi} es la temperatura vibracional característica del penetrante i .

Como ejemplo de esta restricción, en la Figura 1.15 se muestra las configuraciones que pueden adoptar las moléculas de N_2 y CH_4 dentro de las membranas CMM, en el estado normal (cuando estas residen en las cavidades microporosas) y en el estado de transición (su paso a través de los ultramicroporos). Se observa que en el estado normal (Figura 1.16(a) y Figura 1.16(b)), las moléculas no presentan restricción en los movimientos anteriormente descritos. Sin embargo, en el estado activado (ultramicroporo de 3.8 Å), el CH_4 ($d_c=3.8$ Å) no posee movimientos rotacionales, ni vibracionales, mientras que los grados de libertad para su movimiento de translación, están entre 0 y 1, por lo que el paso de esta molécula a través del ultramicroporo, se restringe en gran medida. En el caso del N_2 ($d_c = 3.64$ Å), este posee dos grados de libertad en el movimiento de translación, mientras que en el movimiento de rotación, el N_2 puede rotar hasta 45°. De esta forma, el CH_4 no puede atravesar con facilidad el ultramicroporo, mientras que el N_2 lo hace con mayor facilidad, obteniéndose como consecuencia una alta permselectividad entre estos dos gases y para otros pares de gases en las membranas CMM. Singh y Koros [86], así como Ning y Koros [62] ofrecen una discusión más amplia acerca de las selectividades entrópicas y energéticas en las membranas CMM.

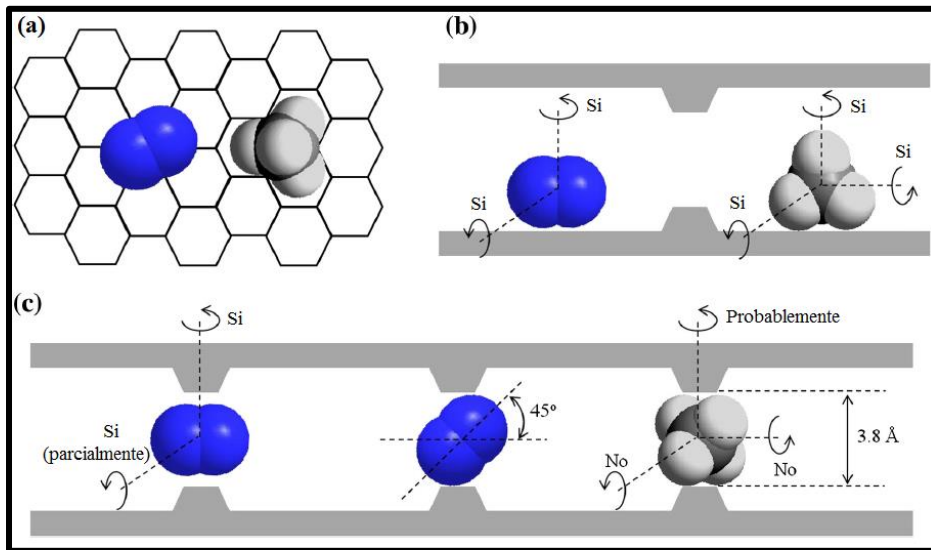


Figura 1.15. Configuraciones del N_2 y CH_4 en el estado normal y activado, (a) vista superior del N_2 y CH_4 en el estado normal, (b) vista lateral del N_2 y CH_4 en el estado normal y (c) vista lateral del N_2 y CH_4 durante el salto difusivo en el estado de transición activado.

Fuente: adaptado de Ning y Koros [62].

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

El dianhídrido 3,8-difenilpirideno-4,5,9,10-tetracarboxílico [DPPD] fue sintetizado por el Dr. José Luis Santiago García durante su estancia postdoctoral en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) en España y fue recrystalizado en nitrobenceno para la eliminación de impurezas. La diamina 4,4'-metilénbis(2-isopropil-6-metil anilina) [IMM] fue adquirida en Across Organics y fue recrystalizada tres veces en hexano. Nitrato de calcio tetrahidratado [$4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$], piridina, ácido benzoico, N-metilpirrolidona [NMP] y nitrobenceno fueron adquiridos en Sigma Aldrich Co. y utilizados como fueron recibidos. El polímero comercial polibenzimidazol [PBI] fue suministrado por PBI Performance Products Co. y previo a su uso fue disuelto en NMP, filtrado y precipitado en etanol para eliminar la parte insoluble presente en el material. La estructura química del PBI es mostrado en la Figura 2.1.

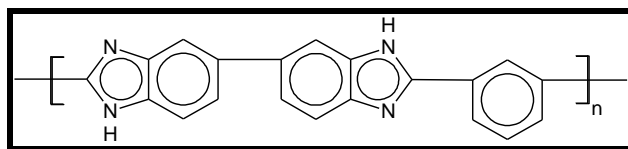


Figura 2.1. Estructura química del polibenzimidazol (PBI).

2.2 Síntesis de la poliimida PI DPPD-IMM

La poliimida reportada en este trabajo fue sintetizada por el método de policondesación de un solo paso, siguiendo la metodología propuesta por Santiago-García *et al.* [7] a partir del dianhídrido DPPD con la diamina IMM. En la Figura 2.2 se muestra el proceso general de síntesis de la poliimida, el cual se describe a continuación. En un matraz balón de 3 bocas de 50 mL, acondicionado con agitación mecánica y con flujo continuo de nitrógeno, se colocaron 621 mg (2 mmol) de la diamina IMM y 5 mL de nitrobenceno. Cuando la diamina se disolvió totalmente se adicionaron 988.9 mg (2 mmol) del dianhídrido DPPD y 5 mL de nitrobenceno. Se incrementa la temperatura a 80°C y se mantiene durante una hora

en esas condiciones. Transcurrido este tiempo, se agregan 0.32 mL de piridina y se incrementa la temperatura lentamente hasta 120°C; se adicionan 488 mg de ácido benzoico y se vuelve a incrementar la temperatura hasta 150°C. La reacción se mantiene a $150 \pm 2^\circ\text{C}$ por 3 horas. Transcurrido el tiempo anterior, se incrementa la temperatura hasta $205 \pm 2^\circ\text{C}$ y se mantiene por 48 horas. El polímero es recuperado mediante precipitación en etanol, el cual es lavado con abundante alcohol etílico. Finalmente, la poliimida fue secada a presión reducida y 200°C para eliminar cualquier residuo de la reacción. La poliimida fue nombrada como PI DPPD-IMM.

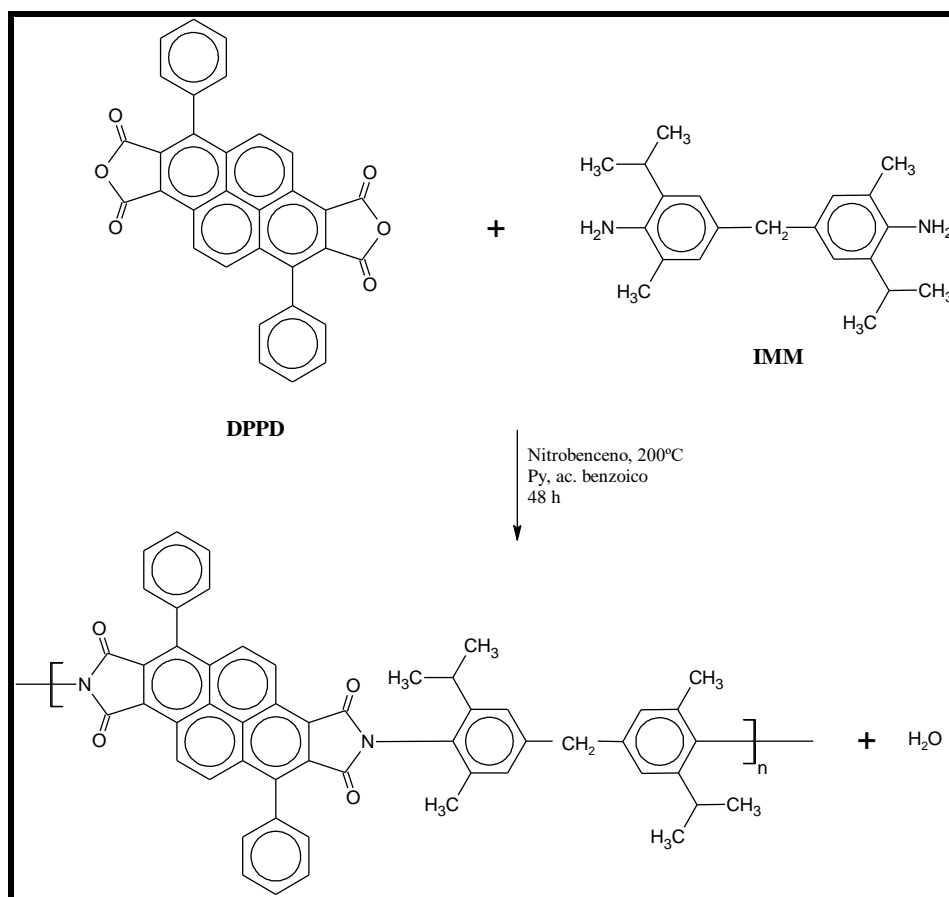


Figura 2.2. Policondensación de un solo paso de la poliimida PI DPPD-IMM.

2.3 Preparación de membranas densas a partir de la mezcla PI DPPD-IMM/PBI

Las membranas densas fueron obtenidas por el método de evaporación lenta del solvente [87] mediante soluciones poliméricas al 4 %p/v con diferentes proporciones de poliimida PI DPPD-IMM y PBI (0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 87.5/12.5 y 100/0 %p/p), de acuerdo a los siguientes pasos. PBI, en la cantidad requerida fue disuelto en NMP con agitación magnética a 150°C durante 24 h. Posteriormente, se agregó el balance de PI y se continuó en agitación a 150°C durante 24 h. La solución polimérica fue filtrada utilizando un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño de poro de 0.45 μm (Nalgene®) y depositada en un molde de aluminio. Se colocó un embudo de cristal en forma inversa para permitir que el solvente se evapore lentamente. El molde fue calentado a 100°C durante 24 h. Transcurrido este tiempo la membrana fue despegada del molde y secada a presión reducida a una temperatura de 260°C durante 24 h. En la Figura 2.3 se muestra una representación de los pasos anteriormente descritos para la elaboración de las membranas densas.

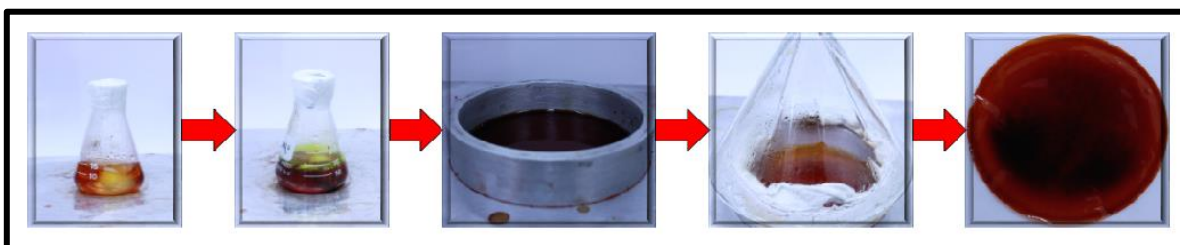


Figura 2.3. Obtención de membranas densas mediante el método de evaporación lenta del solvente.

Las membranas obtenidas a partir de las mezclas fueron nombradas en función de la fracción masa de los polímeros en la membrana con el código PI/PBI(porcentaje masa de los polímeros), de tal forma que, por ejemplo, la membrana obtenida a partir de 75 %p/p de PI DPPD-IMM y el balance de PBI fue nombrada como PI/PBI(75/25). El espesor de las membranas fue medido mediante un indicador Digimatic IDC-112B-5 (Toyo) con una precisión de 1 μm . El espesor reportado es un promedio obtenido de 10 puntos diferentes en la membrana. El espesor de las membranas densas estuvo en el rango de $70 \pm 10 \mu\text{m}$.

2.4 Caracterizaciones fisicoquímicas de las membranas densas

2.4.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se determinó el peso molecular de la poliimida PI DPPD-IMM y del PBI purificado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo de permeación de alta eficiencia (HPLC) HP-Agilent 1100 equipado con un detector de índice de refracción. Las muestras fueron eluidas a través de una columna Zorbax PSM 60-S 6.2 x 250 mm usando como fase móvil una solución en DMF a una velocidad de flujo de 1 mL/min. El volumen de inyección de muestra fue de 20 μ L. La curva de calibración se realizó utilizando estándares de poliestireno monodispersos (Polymer Laboratories) con pesos moleculares de 580, 5000, 10500, 31420, 70950, 170800 Da.

2.4.2 Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Los análisis fueron realizados en un espectrofotómetro Nicolet 8700 (Thermo Scientific), con la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada, por sus siglas en inglés) usando un cristal de ZnSe. Los análisis fueron llevados a cabo utilizando 60 barridos en el intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} con una velocidad de barrido de 0.49 cm/s.

2.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) a las membranas obtenidas de los polímeros puros y de las mezclas PI/PBI utilizados en el presente trabajo. Los análisis se llevaron a cabo en el analizador termogravimétrico TGA-7 (Perkin Elmer Co.). El rango de temperatura de estudio fue entre 45 y 800°C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min utilizando atmósfera de nitrógeno. La temperatura de inicio de descomposición (T_{inicio}) fue definida en el punto donde las membranas pierden 0.5 % de su masa inicial.

2.4.4 Análisis de difracción de rayos X

Se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) a las membranas de los polímeros puros y de las mezclas poliimidas/PBI en el difractómetro de rayos X Siemens 5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ (longitud de onda de 1.54 Å) y operado a 40 kV y 15 mA entre 4 y 60° (2θ). La distancia entre cadenas (espaciamiento- d) se determinó mediante la ley de Bragg [88]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

donde d es la distancia entre cadenas (espaciamiento- d), λ corresponde a la longitud de onda del haz de rayos X (1.54 Å) y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. En el presente trabajo, θ es tomada como el valor promedio del ángulo 2θ en los difractogramas de rayos X. Por lo tanto, d representa la distancia promedio entre cadenas en las membranas poliméricas.

2.4.5 Propiedades mecánicas

Se determinaron las propiedades mecánicas de las membranas poliméricas. Las pruebas fueron realizadas bajo tensión en una sola dirección en una máquina de pruebas universales (Shimadzu AGS-X) con una celda de carga de 100 N y a una velocidad de deformación constante de 1 mm/min. Las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 0.5 cm x 2 cm y $70 \pm 10 \mu\text{m}$ de espesor, el cual es un promedio obtenido de tres puntos diferentes en la probeta. Los resultados aquí reportados son el promedio de tres mediciones. El módulo elástico o módulo de Young fue obtenido a partir de la pendiente de la zona lineal inicial del diagrama esfuerzo-deformación en el intervalo de deformación de 1–4 %. Se reporta además el esfuerzo máximo que soportan las membranas, así como la deformación a la ruptura, la cual fue calculada dividiendo el desplazamiento al momento de la ruptura entre la longitud inicial de la probeta y multiplicando por 100.

2.4.6 Determinación de densidad de las membranas poliméricas

Las mediciones de densidad (ρ) para las membranas poliméricas fueron realizadas en una columna de gradiente de densidad (Technique Corp., Princeton, NJ), la cual fue llenada con una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich Chemical Co.). Las mediciones se realizaron

utilizando un rango de densidad entre 1.15 y 1.38 g/cm³ a 23°C. La calibración de la columna fue realizada con estándares de densidad conocida.

2.4.7 Cálculo de la fracción de volumen libre

La densidad medida de cada polímero fue utilizada para calcular la fracción de volumen libre (*FVL*) de cada membrana, mediante la ecuación 2.2.

$$FVL = \frac{V_p - V_0}{V_0} \quad (2.2)$$

donde V_p es el volumen específico del polímero, determinado a partir de la densidad y V_0 se refiere al volumen ocupado por las cadenas del polímero, el cual es calculado mediante la ecuación 2.3 [89].

$$V_0 = 1.3V_w \quad (2.3)$$

siendo V_w el volumen de van der Waals, que se obtiene mediante la ecuación 2.4 descrita por Zhao *et al.* [90].

$$V_w \left(\frac{\text{Å}^3}{\text{molecula}} \right) = \sum CTA - 5.92N_B - 14.7R_A - 3.8R_{NA} \quad (2.4)$$

donde $\sum CTA$ se refiere a la contribución en volumen de todos los átomos, R_A es el número de anillos aromáticos, R_{NA} el número de anillos no aromáticos presentes en la unidad repetitiva del polímero. N_B es el número de enlaces presente en la unidad repetitiva descrito por la relación $N_B = N - 1 + R_g$, siendo N el número de átomos presentes en la unidad repetitiva y R_g el número total de anillos presentes. La contribución de los átomos se refiere a la suma del volumen de van der Waals de todos los átomos presentes. En la Tabla 2.1 se muestran el volumen de van der Waals para los átomos presentes en los polímeros utilizados en el presente trabajo.

En el caso de las mezclas, el volumen ocupado (V_{0-M}) fue calculado utilizando la regla de mezclas:

$$\ln(V_{0-M}) = w_1 \ln(V_{01}) + w_2 \ln(V_{02}) \quad (2.5)$$

donde w_1 y w_2 son las fracciones másicas de los polímeros presentes en la mezcla. V_{01} y V_{02} son los volúmenes ocupados de los polímeros puros que componen la mezcla.

Tabla 2.1. Volumen de van der Waals (V_w) para diferentes átomos

Átomo	V_w (Å ³)
H	7.24
C	20.58
N	15.60
O	14.71

Fuente: adaptado de Zhao et al. [90]

2.5 Propiedades de transporte de gases de las membranas densas

Se determinaron las propiedades de transporte de gases puros para las membranas obtenidas a partir de la poliimida PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI, utilizando una cámara de permeación de gases puros, construida en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Los gases puros analizados fueron He(2.6 Å), O₂(3.46 Å), N₂(3.64 Å), CH₄(3.8 Å) y CO₂(3.3 Å), en el orden escrito y entre paréntesis se indican los diámetros cinéticos de cada gas [24]. Todos los gases probados tenían una pureza de al menos 99.998%. Las propiedades de permeación de gases de las membranas fueron determinadas a la temperatura de operación de la celda de 35°C y una presión aguas arribas de 2 atm mediante el método de volumen constante/presión variable [91].

2.5.1 Celda de permeación de gases

En la Figura 2.4 se muestra un esquema de la cámara de permeación de gases utilizada en este trabajo, el cual consta de dos volúmenes que son separados por la membrana. El primer volumen (aguas arribas) contiene el gas de alimentación y se mantiene a una presión constante durante todo el proceso de medición. El segundo volumen (aguas abajo) es fijo y es en donde se recolecta el gas que permea a través de la membrana. Este volumen está conectado a un transductor para medir la presión que va cambiando durante toda la prueba, consecuencia de la acumulación de gas en dicho volumen. El transductor se encuentra conectado a un CPU para la recolección de información mediante el software de adquisición de datos Labview®.

2.5.2 Prueba de permeación de gases

Las membranas fueron fijadas en la celda de permeación de gases mediante cinta de aluminio con una abertura en el centro de 1.2 cm de diámetro, la cual sirvió como el área efectiva de permeación. El grosor de las membranas probadas fue de $70 \pm 10 \mu\text{m}$. Después de colocar la membrana en la celda de permeación, es necesario evacuar la membrana y la cámara de permeación de cualquier gas o solvente residual. Con este propósito, la presión dentro de la cámara es reducida mediante el uso de una bomba de vacío durante 24 h.

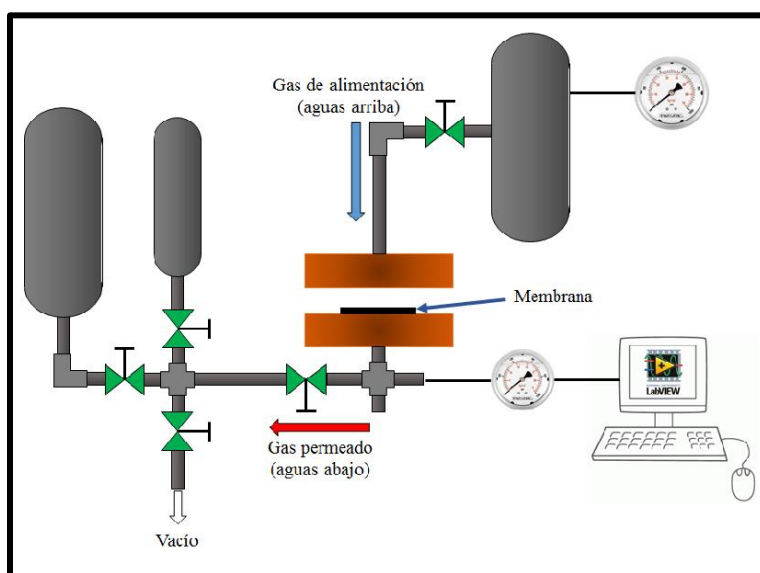


Figura 2.4. Esquema de la celda de permeación de gases utilizada en el trabajo de tesis.

Transcurrido el tiempo de desgasado, se evalúa si existe algún problema de sellado en la cámara. Para lo anterior, se obtiene una “línea base”, la cual consiste en aislar el volumen aguas abajo y monitorear durante 2 h el cambio de presión en dicho volumen sin aplicar ningún flujo de gas. Los datos obtenidos son modelados mediante una regresión lineal, cuyo valor de la pendiente $(dp/dt)_0$ debe ser del orden de 10^{-6} mmHg/s. Este valor obtenido es utilizado como un factor de corrección en los datos obtenidos en las pruebas de permeación de gases puros. Al finalizar, la cámara de permeación es evacuada durante 0.5 h, previo a realizar la primera prueba de permeación.

Para realizar las pruebas de permeación a gases puros es necesario aislar el volumen aguas abajo previamente evaluado en la línea base. La prueba de permeación inicia cuando la membrana es sometida a un flujo de gas con una presión fija, mientras que la cámara aguas abajo se encuentra idealmente a vacío (~ 0 mmHg). El gas permea a través de la membrana desde el lado de mayor presión hacia el lado de menor presión. La cantidad de gas que se acumula en el volumen aguas abajo se monitorea a partir del cambio de presión en función del tiempo. En la Figura 2.5 se muestra una gráfica típica de la variación de la presión en función del tiempo. Se observa que al inicio del proceso, la presión en la cámara aguas abajo se mantiene constante, esto es debido a que el gas se solubiliza en el polímero; este tramo de la curva es llamado “tiempo de retardo”. Posteriormente, la presión incrementa hasta alcanzar el estado estacionario, en el cual la relación entre la presión de permeado y el tiempo es constante. La recolección de datos se prolonga hasta que el tiempo de la prueba es por lo menos siete veces el tiempo de retardo. Al finalizar cada prueba, el sistema de permeación fue sometido a vacío por un tiempo equivalente a por lo menos 6 veces el tiempo de retardo para eliminar el gas probado. El procedimiento anteriormente descrito se repitió para cada uno de los gases.

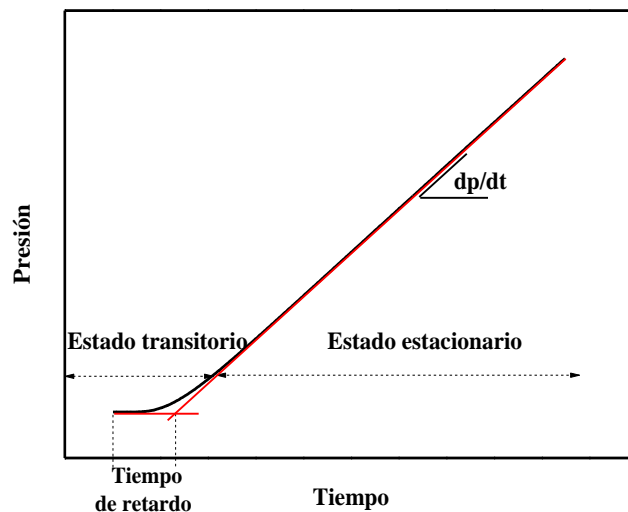


Figura 2.5. Curva típica de permeación.

Los coeficientes de permeabilidad de los gases fueron determinados mediante la relación de incremento de la presión en función del tiempo (dp/dt) en el estado estacionario, utilizando la siguiente relación.

$$P = \frac{273.15}{76} \times \frac{Vl}{ATp_0} \times \frac{dp}{dt} \quad (2.6)$$

donde P es el coeficiente de permeabilidad de la membrana, V es el volumen de la cámara aguas abajo (cm^3), A se refiere al área efectiva de la membrana (cm^2), l es el grosor de la membrana (cm), T es la temperatura de operación (K), dp/dt está dada en mmHg/seg y debe ser corregido mediante la sustracción del valor de la línea base $(dp/dt)_0$; la presión del gas de alimentación aguas arriba está dada por p_0 en mmHg . Los factores incluidos referencian los resultados a condiciones estándar de presión y temperatura (76 cmHg y 273,15 K). El análisis dimensional da como resultado el barrer, que es la unidad de referencia para medir la permeabilidad [1 barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{seg}\cdot\text{cmHg}$].

El coeficiente aparente de difusión (D) fue determinado mediante el método del tiempo de retardo (θ) [87].

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (2.7)$$

donde θ es el tiempo de retardo de la difusión (seg) y L el grosor de la membrana (cm). La determinación del coeficiente de difusión a partir de este método tiene asociado un error relativo del 10 % [49]. El coeficiente aparente de solubilidad (S) fue calculado posteriormente mediante la siguiente expresión.

$$S = \frac{P}{D} \quad (2.8)$$

La selectividad ideal de las membranas para el gas A en relación al gas B se determinó en base a la ecuación 1.16 ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$).

2.5.3 Efecto de la presión sobre las propiedades de transporte de gases

Se determinó la permeabilidad de los gases puros (He , O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) para cada membrana de poliimida y las membranas de las mezclas PI/PBI a una temperatura de 35°C y a cuatro presiones diferentes en la corriente aguas arriba (2, 5, 7.5 y 10 atm) para

determinar el efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad en las diferentes membranas.

2.5.4 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte

Se realizó la determinación de las permeabilidades de las diferentes membranas a una presión de 2 atm aguas arriba y cuatro temperaturas diferentes (35, 45, 55, 65 °C). Los datos obtenidos fueron modelados mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.9) que relaciona la permeabilidad (P) con la temperatura (T), dentro de un rango de temperatura en donde el polímero no presenta transiciones térmicas.

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (2.9)$$

En donde P_0 es un factor pre-exponencial, E_p es la energía de activación para la permeación de cada gas y R es la constante universal de los gases ($8.31434 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

2.6 Obtención de las membranas de carbono de malla molecular

Para la obtención de las membranas CMM, las membranas densas de la poliimida PI DPPD-IMM, PBI y las mezclas PI/PBI se cortaron en cuadros con una longitud de 2.5 cm por lado. Cada membrana obtenida fue pesada y se midió el grosor. Las membranas fueron depositadas entre dos mallas de acero inoxidable para permitir que los productos de la pirólisis de las membranas evolucionen libremente. Las membranas fueron colocadas dentro de un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro interno y 105 cm de longitud (Figura 2.6).

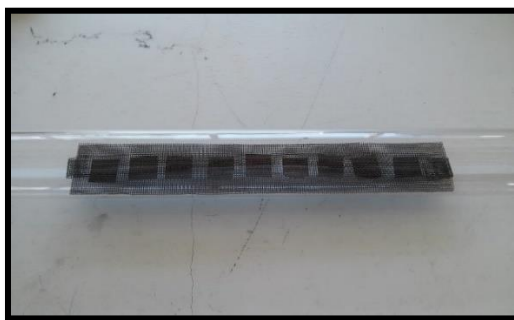


Figura 2.6. Membranas densas colocadas dentro del tubo de cuarzo.

2.6.1 Proceso de pirólisis

El tubo de cuarzo con las membranas densas fue colocado en un horno de pirólisis tubular de tres zonas marca Lindberg/Blue modelo STF55346C-1 y sellado por ambos extremos con tapones de acero inoxidable con una abertura en ambos para permitir la entrada y salida de los gases. Previo al proceso de pirólisis, es necesario eliminar el oxígeno presente en el interior del tubo de cuarzo para evitar reacciones de termo-oxidación durante la pirólisis de las membranas; por este motivo se hace pasar un flujo de 300 mL/min de argón de ultra alta pureza (UAP) durante 2 h. El flujo del gas es regulado mediante el controlador de flujo marca ElectroChem, Inc. modelo MTS-A-150. En la Figura 2.7 se muestra el diagrama del sistema de pirólisis utilizado en el presente trabajo. Transcurrido el tiempo anterior, se pirolizan las membranas siguiendo el protocolo descrito por Ning y Koros [62], en el cual se aplican tres rampas lentas de calentamiento secuenciales las cuales incrementan la temperatura de 25°C a 250°C a una velocidad de 13.3°C/min, de 250°C a 585°C con una rampa de 3.85°C/min y de 585°C a 600°C con una velocidad de 0.25°C/min. Finalmente, las membranas CMM se dejan reposar durante 2 horas a la temperatura final de pirólisis, que en el presente trabajo es de 600°C bajo un flujo de argón UAP de 200 mL/min. En la Figura 2.8 se muestra el protocolo utilizado para la obtención de las membranas de tamiz molecular. Después de la pirólisis, las membranas permanecieron bajo el flujo de argón dentro del tubo de cuarzo, hasta alcanzar 50°C. Fueron retiradas del tubo, pesadas y almacenadas para su posterior caracterización.

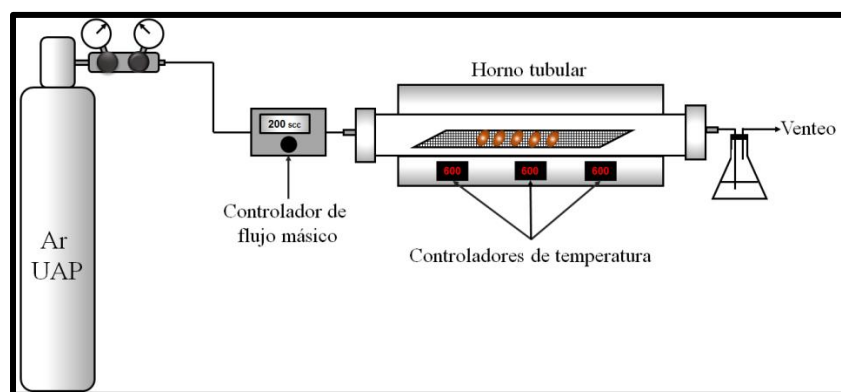


Figura 2.7. Diagrama esquemático del sistema de pirólisis.

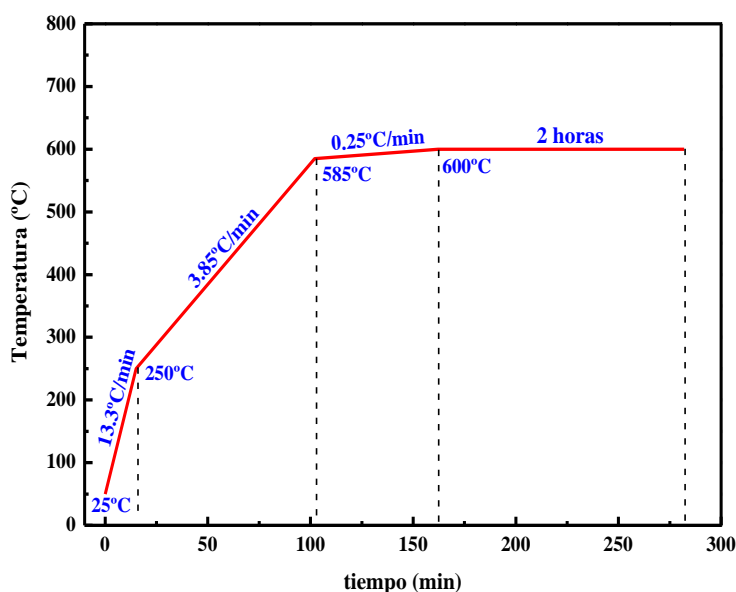


Figura 2.8. Protocolo de pirólisis utilizado para la obtención de las membranas de tamiz molecular a 600°C.

Las membranas de carbono de mallas moleculares obtenidas a partir de las membranas de PI DPPD-IMM y de las mezclas fueron nombradas como PI[porcentaje en peso de poliimida en la membrana precursora]-temperatura de pirólisis; de tal forma que la membrana de carbono PI100-600, indica que la membrana CMM fue obtenida a partir de la membrana con 100% de poliimida PI DPPD-IMM y pirolizada a 600°C. La membrana CMC derivada a partir de PBI fue nombrada como PBI-600. Cada membrana CMM fue obtenida por cuadruplicado.

2.7 Caracterización de las membranas de carbono de malla molecular

2.7.1 Difracción de rayos X

Se realizó el análisis de difracción de rayos X a las membranas CMM con el protocolo de 600°C. Los análisis fueron realizados en un difractómetro Siemens D5000, con un ánodo de Cobre, longitud de onda 1.54 Å. Las condiciones utilizadas fueron: tamaño de paso 0.04 grados, tiempo de paso 6 segundos. La distancia interplanar (espaciamento- d) se determinó mediante la ley de Bragg (ecuación 2.1).

2.7.2 Propiedades de transporte de gases

Se determinaron las propiedades de transporte de gases puros para las membranas CMM, utilizando la cámara de permeación de gases puros descrita en la sección 2.5. Las pruebas de permeación se realizaron a 35°C y 2 atm de presión en la línea aguas arriba. Los gases puros probados fueron He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂.

Adicionalmente, se analizó el efecto de la temperatura en los coeficientes de permeabilidad y de difusión aparente. Para lo anterior, se realizaron las pruebas de permeación a cuatro temperaturas diferentes (35, 45, 55 y 65 °C) y 2 atm aguas arriba.

2.7.3 Prueba de permeación

Las pruebas de permeación para gases puros de las membranas CMM se realizaron de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.5.2. Debido a la fragilidad de las membranas CMM, el pegado de la membrana en la celda de permeación fue realizado con sumo cuidado para evitar la fractura de la membrana CMM. El área efectiva de permeación de las membranas fue circular con un diámetro de 0.5 cm. El grosor de las membranas probadas fue de $70 \pm 10 \mu\text{m}$.

CAPÍTULO 3

MEMBRANAS DENSAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS POLÍMEROS RÍGIDOS PI DPPD-IMM, PBI Y SUS MEZCLAS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos de la síntesis de la poliimida PI DPPD-IMM. Así también, se describen los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a las membranas densas obtenidas a partir de los polímeros PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI. Se reporta además, un análisis extenso de las propiedades de transporte y su relación con la microestructura de las membranas, así como los cambios que ocurren en la misma como un resultado de la composición de los polímeros. Se describe además, la dependencia de los coeficientes de permeabilidad con la temperatura de operación. Finalmente, diferentes modelos matemáticos son estudiados para predecir la permeabilidad obtenida en las membranas densas del presente trabajo, elaboradas a partir de la mezcla de polímeros rígidos.

3.1 Síntesis de la poliimida PI DPPD-IMM

Se sintetizó la poliimida PI DPPD-IMM a partir del método de policondensación de un solo paso. Durante el transcurso de la reacción se observó un aumento en la viscosidad, así como un cambio de coloración en la solución. Durante el proceso de precipitación, la poliimida mostró la capacidad de formar fibras largas y resistentes. La formación del enlace imida fue comprobado mediante ATR-FTIR (Figura 3.1) en donde se observan los estiramientos asimétricos (1766 cm^{-1}) y simétricos (1709 cm^{-1}) del carbonilo, así como el estiramiento del grupo imida, CNC (1361 cm^{-1}). No se observó la banda característica del estiramiento del C=O del ácido poliámico (alrededor de 1680 cm^{-1}), lo que confirma la completa imidación de la poliimida sintetizada. Las bandas localizadas en la región de $2858\text{-}2963\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los estiramientos C-H de grupos metilos ($-\text{CH}_3$), metilenos ($-\text{CH}_2-$) y metinos ($>\text{CH}-$) presentes en la poliimida. En $3022\text{-}3055\text{ cm}^{-1}$ se ubicaron las bandas características de los estiramientos de C-H de los anillos aromáticos.

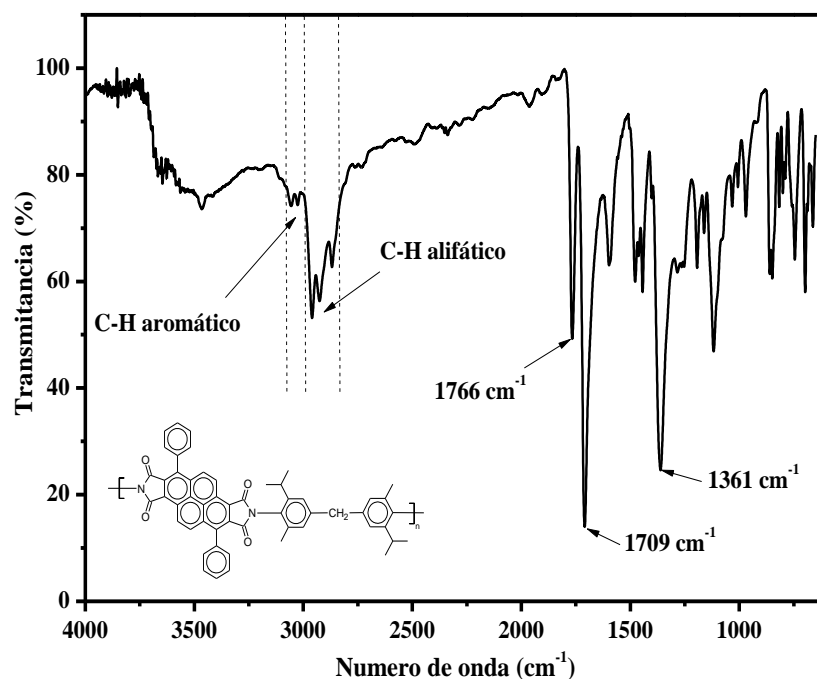


Figura 3.1. Espectros de ATR-FTIR de la poliimida PI DPPD-IMM.

3.2 Elaboración de las membranas densas

Previo a la elaboración de las membranas densas, se realizaron pruebas de solubilidad de la poliimida PI DPPD-IMM. En diferentes viales se colocaron 5 mg de la poliimida y se agregó 1 mL de un solvente orgánico en cada vial. Los viales fueron agitados para facilitar la disolución de los polímeros en cada disolvente. Todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente. Los solventes orgánicos utilizados fueron nitrobenceno (NB), 1-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), n,n-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfoxido (DMSO), cloroformo (CF), 1,2 dicloroetano (DCE) y tetrahidrofurano (THF). En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de solubilidad de la poliimida PI DPPD-IMM. Se observa la alta solubilidad de la poliimida en solventes polares apróticos como NB, NMP, DMF, DMAc y THF, así como en solventes clorados como CF y DCE.

En la Figura 3.2 se muestran las membranas obtenidas de los polímeros puros y de las mezclas PI/PBI. Las membranas obtenidas a partir de los polímeros puros PI DPPD-IMM, PBI y de sus mezclas fueron translúcidas y flexibles. Se observó que las membranas

obtenidas a partir de la mezcla PI/PBI tienden a tornarse oscuras a medida que se incrementa la cantidad de PBI. Se midió el espesor de las membranas utilizando un indicador Digimatic IDC-112B-5 (Toyo) con precisión de 1 μm . El valor obtenido resultó del promedio de 10 puntos diferentes en la membrana. El espesor de todas las membranas estuvo en el rango de $70 \pm 10 \mu\text{m}$.

Tabla 3.1. Pruebas de solubilidad de la poliiimida PI DPPD-IMM.

Solvente \ Poliiimida	NB	NMP	DMF	DMAc	DMSO	CF	DCE	THF
PI DPPTD-MIMA	+	+	+	+	-	+	+	+

+ = Disolvió, - = No se disolvió. Pruebas realizadas a temperatura ambiente

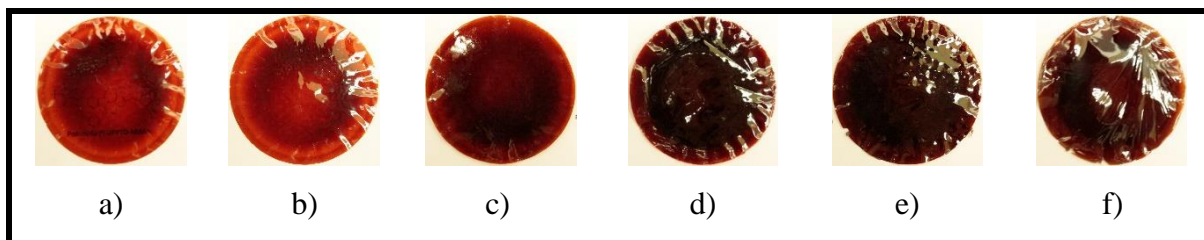


Figura 3.2. Membranas densas de a) PI DPPD-IMM, b) PI/PBI(87.5/12.5), c) PI/PBI(75/25), d) PI/PBI(50/50) e) PI/PBI(25/75) y f) PBI.

3.3 Difracción de rayos X

En la Figura 3.3 se muestra la difracción de rayos X (DRX) de las membranas de los polímeros puros PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI, con las intensidades normalizadas para que sean comparables. Todas las membranas mostraron un halo amorfo, característico de las membranas vítreas con un máximo entre 3.9 y 5.4 \AA , los cuales fueron calculados mediante la ley de Bragg (ecuación 2.1). El difractograma de la membrana de la poliiimida PI DPPD-IMM mostró el mayor espaciamento- d , con un máximo a 5.4 \AA . Este espaciamento- d se atribuye a la estructura rígida de la poliiimida y a los grupos orto-sustituyentes, lo que disminuye la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. En el caso de la membrana de PBI, esta presenta el menor espaciamento- d , el cual se ubicó en 3.9 \AA y es atribuible a la alta eficiencia de empaquetamiento de las cadenas que posee este polímero [20].

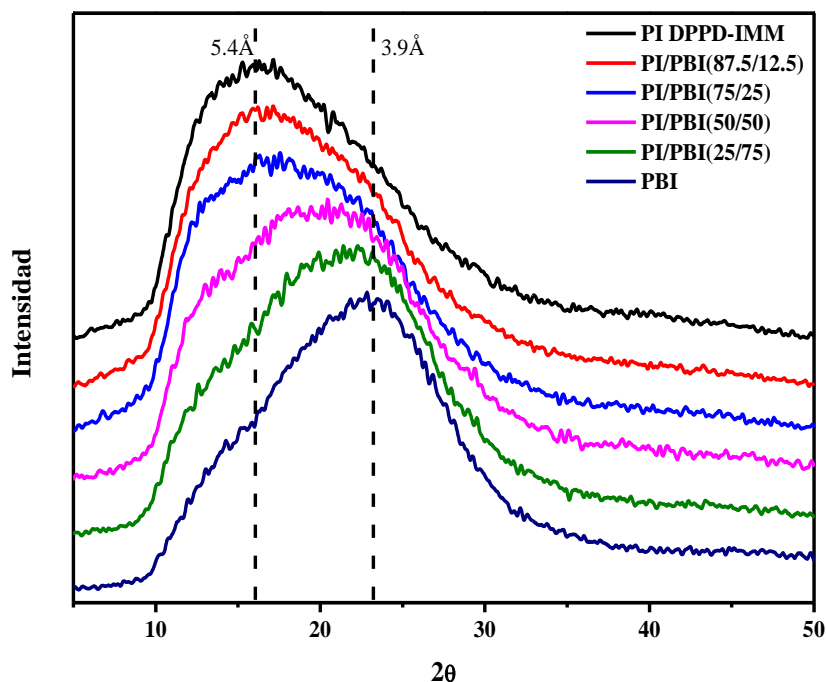


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y PI/PBI.

En el caso de las membranas obtenidas a partir de la mezclas de PI/PBI, se observó un comportamiento interesante en los difractogramas, debido a que para las membranas con una concentración menor o igual a 25 %p/p de PBI, el máximo en el espaciamiento- d se muestra sin ningún cambio significativo ($\sim 5.4 \text{ \AA}$) con respecto a la poliimida PI DPPD-IMM; existiendo un ligero ensanchamiento hacia regiones de menor espaciamiento- d para las membranas PI/PBI(87.5/12.5) y PI/PBI(75/25). Lo anterior se atribuye a que el PBI, a bajas concentraciones, actúa como un relleno o un impedimento a la difusión, prevaleciendo las propiedades de la poliimida. Este comportamiento de mezclas de poliimidias con bajas concentraciones de PBI ha sido reportado de forma previa por Chung *et al.* [17], en donde se encontró que cuando la concentración de PBI es menor a 25 %p/p, el espaciamiento- d no muestra cambio o tiene un ligero incremento. La membrana PI/PBI(50/50) mostro un máximo intermedio a los polímeros puros, el cual se ubicó en 4.4 \AA , como una consecuencia de la interacción de las cadenas del PBI con las macromoléculas de PI DPPD-IMM, lo que decrece la distancia entre cadenas, modificando el tamaño de las microcavidades. Este valor del espaciamiento- d es menor que el reportado para las

membranas con microporosidad intrínseca. Por otra parte, cuando el PBI es el principal componente de la mezcla como en el caso de la membrana PI/PBI(25/75), el halo amorfo mostró un máximo muy cercano al valor presentado por el PBI (3.9 Å) con un ensanchamiento del halo hacia regiones de mayor espaciado- d . Estos resultados implican que la microporosidad en la membrana, la cual está representada por el espaciado- d , tiende a desaparecer drásticamente cuando la proporción de la mezcla PI/PBI es de 1:1. Este mismo comportamiento ha sido reportado en otras mezclas donde uno de los componentes es un polímero de microporosidad intrínseca [4, 81].

3.4 Análisis termogravimétrico

En la Figura 3.4 se muestran los termogramas para los polímeros puros PI DPPD-IMM, y PBI, así como para las mezclas PI/PBI; de igual forma se muestran las derivadas de la masa en función de la temperatura. Todas las membranas mostraron alta resistencia térmica, presentando la poliimida PI DPPD-IMM una temperatura de inicio de descomposición (T_{inicio}) de 360°C, atribuible a la descomposición térmica de los grupos isopropilos, los cuales presentan una menor resistencia térmica que los grupos metilos [93]. Esta alta resistencia térmica es característica de las poliimidias altamente aromáticas [25]. Por otra parte, el PBI mostró una mayor resistencia térmica con una T_{inicio} de 530°C, la cual corresponde con la reportada por Kumbharkar *et al.* [20]. En el caso de las mezclas PI/PBI, las temperaturas de inicio de descomposición se encuentran entre las T_{inicio} de los polímeros puros y tienden a incrementar con la concentración de PBI en la mezcla.

Cuando se analiza la masa residual de las membranas, se observó que la máxima pérdida de masa a 800°C nunca fue mayor al 35 %. De hecho, debido a su estructura altamente aromática, el PBI conserva alrededor del 84 % de su masa inicial, mientras que el PI DPPD-IMM conserva cerca del 70 % de su masa inicial. La pérdida de masa a 800°C para las mezclas PI/PBI estuvo dentro del rango de los polímeros puros y se observó una disminución de la pérdida de masa conforme la concentración de PBI incrementó.

El objetivo del presente trabajo es la de fabricar membranas de carbono de tamiz molecular mediante la pirólisis de membranas poliméricas, por lo que la preservación de la masa durante el proceso térmico es de vital importancia [54, 31]. Por este motivo, y de los

resultados antes descritos, se determinó que las membranas de PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI presenta grandes ventajas, haciéndolas candidatas como precursores para la fabricación de las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM).

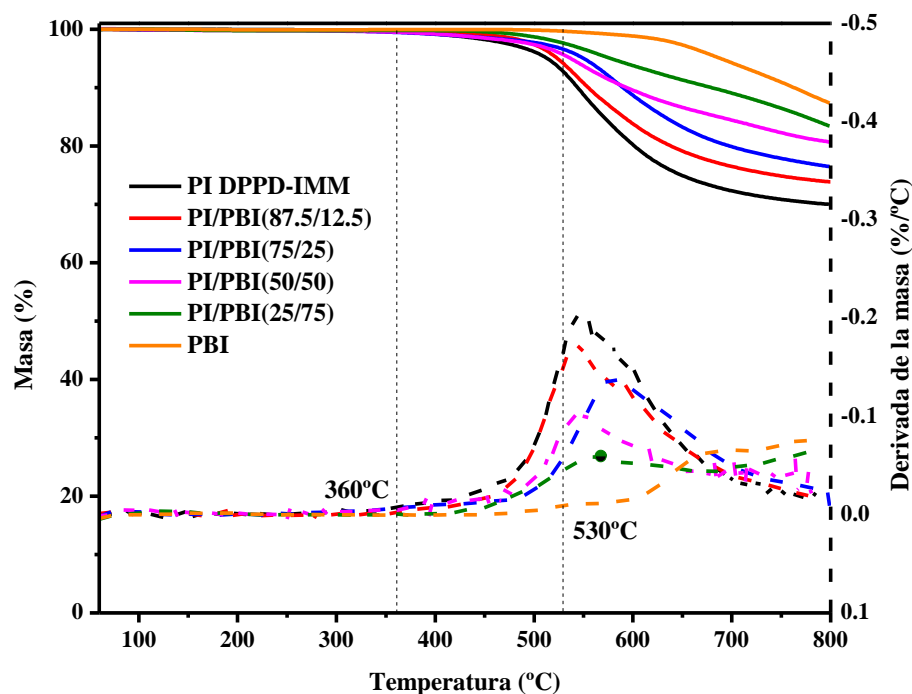


Figura 3.4. Análisis termogravimétrico de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y PI/PBI.

Para comprobar que el sistema PI DPPD-IMM/PBI es el sistema adecuado, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) a la membrana de la poliimida pura PI DPPD-IMM bajo atmósfera de argón, utilizando el protocolo de pirólisis propuesto en la metodología a 600°C (protocolo b), además de las temperaturas finales de 700°C (protocolo c) y 800°C (protocolo d), los cuales se muestran en la Figura 3.5; también se muestran las derivadas en función de la temperatura. Se observa que la temperatura de inicio de descomposición para todos los protocolos es prácticamente la misma (360°C). La diferencia entre los protocolos ocurre, básicamente, en la cantidad de masa residual presente al final del protocolo; mientras que en el protocolo de 10 °C/min (protocolo a), la masa residual es de 70 %, en el caso de los protocolos de pirólisis, se observa una mayor pérdida de masa (masa residual de 66 %). Lo anterior se puede atribuir a que en los protocolos b, c y d la rampa de

calentamiento utilizada es más lenta que la del protocolo a, aunado a un tiempo de reposo térmico de 2 h a la temperatura final (600, 700 y 800°C, respectivamente), lo que implica un mayor tiempo para la formación de productos de la descomposición térmica, lo que indica una formación de productos de descomposición isotérmica, reflejándose esto en la caída vertical que se observan en la parte final de los protocolos b, c y d,

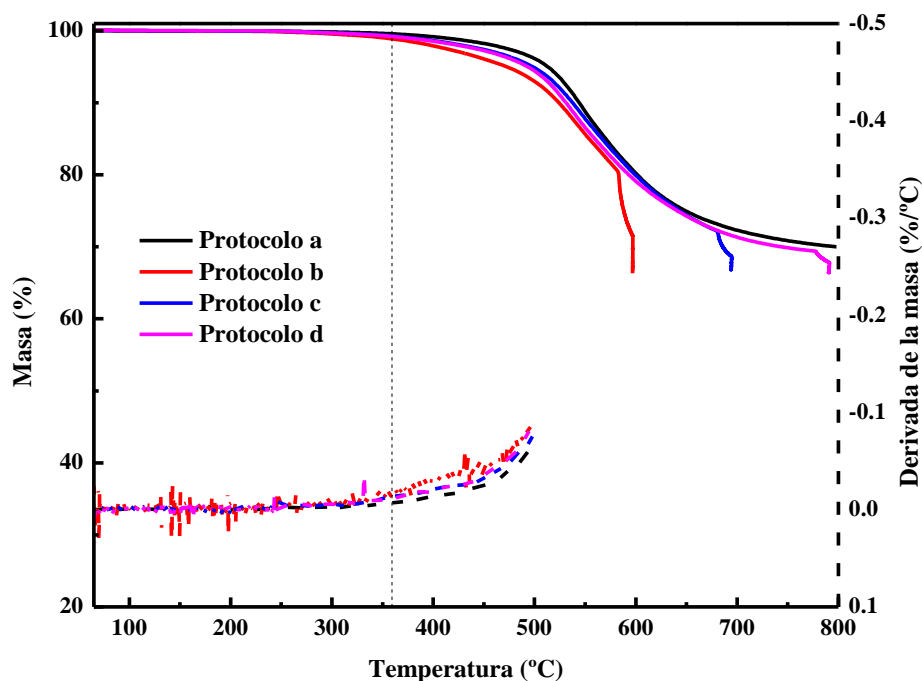


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico de la membrana PI DPPD-IMM utilizando los protocolos a (rampa de 10°C/min y temperatura final de 800°C), b (temperatura final de 600°C), c (temperatura final de 700°C) y d (temperatura final de 800°C).

3.5 Propiedades mecánicas

En la Tabla 3.2 se muestran las propiedades mecánicas a tensión en una sola dirección para las membranas PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI. Estas propiedades fueron obtenidas a partir del diagrama de esfuerzo-deformación, el cual se muestra en la figura A.1 del apéndice A. Todas las membranas exhibieron un esfuerzo máximo en el intervalo de 62.5-68.7 MPa, lo cual indica que esta propiedad es básicamente igual en las membranas analizadas, considerando el error experimental. Por otra parte, el módulo elástico para todas

las membranas estuvo por debajo de 1000 MPa con una deformación a la ruptura en el intervalo de 9.8-13.9 %. La membrana PI DPPD-IMM mostro un módulo elástico de 478 MPa y una deformación a la ruptura de 13.9%, mientras que el PBI mostro una mayor rigidez, con un módulo elástico de 940 MPa y una deformación de 9.8%. La diferencia que existe en el módulo elástico y la deformación a la ruptura para los polímeros es un indicativo de la diferencia en la estructura química de las cadenas poliméricas. El PBI está conformado por una estructura rígida a base de anillos aromáticos sin grupos pendientes con la posibilidad de la formación de puentes de hidrogeno entre las cadenas, lo que permite un mayor ordenamiento y una alta eficiencia en el empaquetamiento de las cadenas. Lo anterior, favorece el incremento del módulo elástico y una baja deformación de este polímero. Por otro lado, la unidad repetitiva de la poliimida PI DPPD-IMM presenta un segmento rígido (DPPD) unido a una diamina (IMM) que contiene grupos pendientes y un grupo CH₂ que une a los anillos aromáticos de la diamina, lo que disminuye la eficiencia al empaquetamiento de las cadenas y proporciona movilidad a la unidad repetitiva. Debido a lo anterior, la poliimida presenta una mayor deformación y un menor módulo elástico. Resultados similares fueron reportados por Kulkarni *et al.* [94] en la síntesis de polibenzimidazoles, en donde la inclusión de grupos colgantes y flexibles tiende a disminuir el modulo elástico de los polímeros sintetizados. El esfuerzo máximo que soportan ambos polímeros es similar, lo cual es atribuible a que los dos polímeros presentan enlaces químicos semejantes, además de un alto contenido de anillos aromáticos y anillos fusionados.

Tabla 3.2. Propiedades mecánicas de las membranas densas.

Constituyentes de la membrana	Módulo elástico (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Deformación a la ruptura (%)
PI DPPD-IMM	478 ± 6	62.5 ± 6.3	13.9 ± 1.4
PI/PBI (87.5/12.5%)	473 ± 16	65.2 ± 4.3	12.5 ± 2.6
PI/PBI (75/25%)	629 ± 86	66.3 ± 7.0	11.7 ± 1.9
PI/PBI (50/50%)	653 ± 23	68.0 ± 6.9	11.0 ± 1.3
PI/PBI (25/75%)	757 ± 45	68.7 ± 4.2	10.6 ± 2.1
PBI	940 ± 7	65.4 ± 6.3	9.8 ± 1.4

En el caso de las membranas obtenidas a partir de la mezcla de ambos polímeros, todos los valores del módulo elástico y de deformación estuvieron entre los valores de los polímeros puros. Se observó un incremento en el módulo elástico y una reducción en la deformación a medida que la concentración de PBI aumenta en el sistema, lo cual es atribuible al incremento en el empaquetamiento de las cadenas y una reducción en la movilidad de las mismas. Sin embargo, el efecto del PBI en las propiedades mecánicas solo es apreciable cuando la concentración de PBI es mayor al 12.5 %p/p. Para la membrana PI/PBI(87.5/12.5), el PBI actúa como un relleno, por lo cual las propiedades mecánicas son muy similares a las encontradas en la membrana de la poliimida pura. Este comportamiento de las propiedades mecánicas, además de los resultados obtenidos en DRX a bajas concentraciones de PBI muestra que existe una baja perturbación en la microestructura de la poliimida PI DPPD-IMM cuando se mezcla con pequeñas cantidades de PBI. Yong *et al.* [95] reportaron resultados similares en membranas obtenidas a partir de la mezcla del polímero microporoso PIM-1 y de la polifenilensulfona, en las cuales existió un incremento en la deformación, pero el módulo elástico y el máximo esfuerzo no presentaron un cambio con la variación de la composición de la membrana. Este comportamiento fue atribuido a la heterogeneidad de la mezcla.

3.6 Densidad y fracción de volumen libre

En la Figura 3.6 se muestra la densidad y la fracción de volumen libre (*FVL*) de las membranas densas como una función de la fracción en volumen de PI DPPD-IMM. La densidad del PBI es 1.33 g/cm³, mientras que para la poliimida PI DPPD-IMM, el valor obtenido fue de 1.154 g/cm³. En el caso de las membranas obtenidas a partir de la mezcla de PI DPPD-IMM y PBI, las densidades se ubicaron entre los valores de los polímeros puros, siguiendo la regla de mezcla en paralelo, $\rho_m = \phi_1\rho_1 + \phi_2\rho_2$, en donde ρ_m es la densidad de la mezcla y ρ_1 y ρ_2 corresponden a la densidad de cada polímero; ϕ_i representa la fracción volumen de cada componente. Por otro lado, la fracción de volumen libre (*FVL*) para la membrana PI DPPD-IMM es 0.178, que corresponde al valor más alto reportado en el presente trabajo, mientras que para el PBI es de 0.080. La diferencia en densidad y *FVL* entre los homopolímeros puede ser explicada por sus estructuras químicas. La unidad

repetitiva de la poliimida PI DPPD-IMM está formada por una estructura plana de tipo pireno con grupos fenilos pendientes (DPPD) unidas a un grupo bifenilo con sustituyentes propilos y metilos en posición orto (IMM). La combinación de estas dos estructuras, resulta en un polímero con baja eficiencia al empaquetamiento y alta FVL [7]. Por otro lado, el PBI es un polímero aromático con estructura planar, el cual posee cuatro nitrógenos por unidad repetitiva, dos de ellos forman puentes de hidrogeno, lo que ocasiona una alta eficiencia al empaquetamiento de las cadenas poliméricas, ocasionando una alta densidad y una baja FVL [20]. Cuando el PBI es mezclado con PI DPPD-IMM, se observa que los datos calculados de la FVL de las membranas PI/PBI muestran una desviación positiva de la regla de mezclas semilogarítmica, moviéndose paralelo a dicho modelo. La regla de mezclas usada, $\ln(FVL_M) = \phi_1 \ln(FVL_1) + \phi_2 \ln(FVL_2)$, se basa en la fracción volumen de cada polímero, ϕ_i , en donde FVL_M representa la fracción de volumen libre de la mezcla y FVL_1 y FVL_2 son las fracciones de volumen libre de los homopolímeros presentes en la mezcla. Se observa, que a medida que se incrementa la concentración de PBI en el sistema, la combinación del PBI lineal y de la poliimida PI DPPD-IMM con alta FVL , induce un mayor empaquetamiento de las cadenas, lo que produce un incremento en la densidad y una disminución en la FVL de la mezcla.

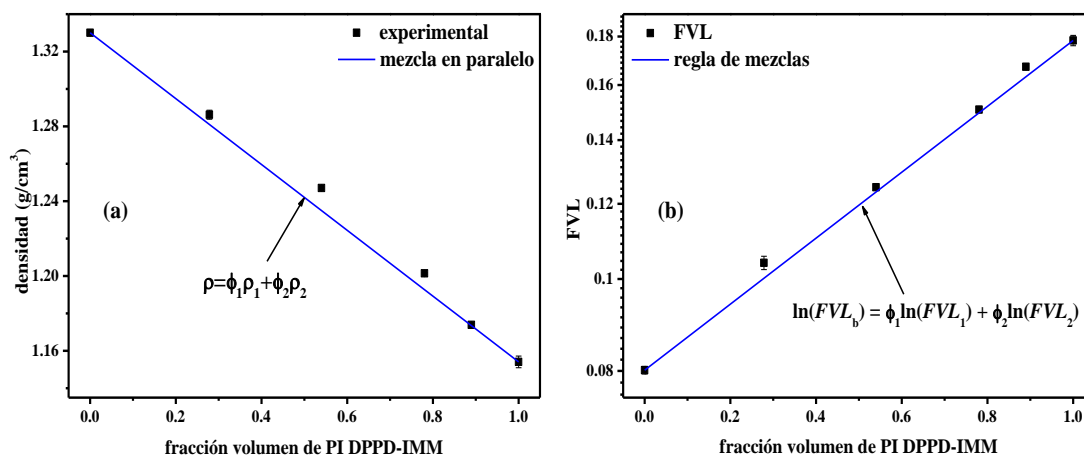


Figura 3.6. (a) Densidad y (b) FVL de las membranas densas como una función de la fracción volumen de PI DPPD-IMM.

3.7 Propiedades de transporte de gases

En la Tabla 3.3 se muestran los coeficientes de permeabilidad, P , determinados mediante el método de volumen fijo/presión variable para las membranas de PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI a una presión aguas arriba de 2 atm y 35°C. Los coeficientes de permeabilidad del N₂ y el CH₄ en las membranas PI/PBI(25/75) y PBI no fueron determinados, debido a se encontraban por debajo del límite mínimo de la celda de permeación utilizada. La membrana PI DPPD-IMM presentó los mayores coeficientes de permeabilidad a todos los gases probados (He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂), presentando una tendencia en los coeficientes de permeabilidad de gases en el orden $P_{CO_2} > P_{He} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$. Este orden en los coeficientes de permeabilidad es característico de las membranas elaboradas a partir de polímeros con microporosidad intrínseca (PIM) [7]. Por otro lado, el PBI presenta los menores coeficientes de permeabilidad a gases, los cuales son de dos órdenes de magnitud menores, comparados con los de PI DPPD-IMM teniendo la tendencia de $P_{He} > P_{O_2} > P_{CO_2}$, la cual es la tendencia comúnmente encontrada en las membranas de polímeros vítreos.

Tabla 3.3. Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y PI/PBI.

Constituyentes de la membrana	Coeficientes de permeabilidad (Barrer)					Selectividad ideal		
	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
PI DPPD-IMM	167	75	21	32	457	3.5	14.1	21.3
PI/PBI (87.5/12.5)	175	68	18	25	408	3.8	16.3	23.0
PI/PBI (75/25)	119	31	7.4	7.8	173	4.2	22.3	23.8
PI/PBI (50/50)	54	6.6	1.1	0.9	31	5.9	35.0	28.2
PI/PBI (25/75)	17	0.8	--	--	3.1	--	--	--
PBI	2.4	0.071	--	--	0.19	--	--	--

En las membranas obtenidas a partir de las mezclas, se observa que el incremento en la concentración de PBI, tiende a disminuir el coeficiente de permeabilidad. Cuando la concentración de PBI es menor o igual a 25 %p/p, las membranas mantienen la tendencia en los coeficientes de permeabilidad mostrada por la membrana PI DPPD-IMM, lo cual

indica que a bajas concentraciones de PBI, las propiedades de la poliimida dominan las propiedades de transporte de las membranas de mezcla, comportándose como membranas microporosas. Lo anterior concuerda con lo observado en los análisis de DRX, en los cuales el máximo en el espaciamento- d , alrededor de 5.4 Å, no fue afectado a concentraciones de PBI de hasta 25 %p/p, indicativo de que la microporosidad de las membranas se conserva en esta región. Cuando la concentración de PBI es igual o mayor a 50 %p/p, los coeficientes de permeabilidad disminuyen drásticamente hasta alcanzar valores por debajo del 10 % de los valores obtenidos por la membrana PI DPPD-IMM. Además de la caída de los coeficientes de permeabilidad, también ocurre un cambio en el orden de los coeficientes de permeabilidad, los cuales muestran una relación con el diámetro cinético de los gases ($P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$); un orden reportado en membranas de polímeros vítreos. Esta caída drástica en la permeabilidad corresponde con la disminución del espaciamento- d en los resultados de DRX cuando la concentración de PBI en la mezcla es mayor o igual al 50 %p/p (ver Figura 3.3). Este cambio en el orden de los coeficientes de permeabilidad indica un cambio en el comportamiento de la membrana, la cual pasa de tener una estructura microporosa a una estructura más cerrada, correspondiente con las membranas de polímeros vítreos.

La selectividad a los pares de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 muestra un aumento con el incremento de la concentración de PBI. Lo anterior puede ser explicado mediante la disminución de la FVL , lo cual afecta principalmente el flujo a través de la membrana para los gases de mayor diámetro cinético (N_2 y CH_4) en comparación con los gases de menor diámetro cinético, tales como O_2 y CO_2 . Por lo tanto la selectividad de los pares O_2/N_2 y CO_2/CH_4 aumenta conforme la concentración del PBI se incrementa. Este comportamiento es similar al reportado por Hosseini *et al.* [18, 65] donde la presencia de PBI en mezcla con matrimida®, incrementa la selectividad para todos los gases reportados.

El decremento en los coeficientes de permeabilidad para todos los gases, cuando se incrementa la concentración de PBI, corresponde con la caída en la FVL observada en la mezclas (ver Figura 3.6). De acuerdo a la ecuación 1.15, la difusión de un gas (D) se asume dependiente de la fracción de volumen libre (FVL), mientras que el coeficiente de permeabilidad (P) se relaciona con la FVL mediante la ecuación 1.16.

Se ha encontrado en diversas familias de polímeros [84–86], mezclas y copolímeros [74], [80, 87] que los coeficientes de permeabilidad y difusión, siguen los cambios en la FVL de acuerdo a lo indicado en las ecuaciones 1.15 y 1.16. En la Figura 3.7 se muestran los cambios en los coeficientes de permeabilidad y difusión con el inverso de la FVL para las membranas del presente trabajo. Se puede observar la fuerte correlación que existe entre P y D con respecto a los cambios en $1/FVL$. Este comportamiento, indica que el PBI actúa en las mezclas como una barrera, reduciendo la FVL disponible para la permeación de los gases, resultando en coeficientes de difusión cada vez menores y por lo tanto coeficientes de permeabilidad menores a medida que la concentración de PBI incrementa en las mezclas.

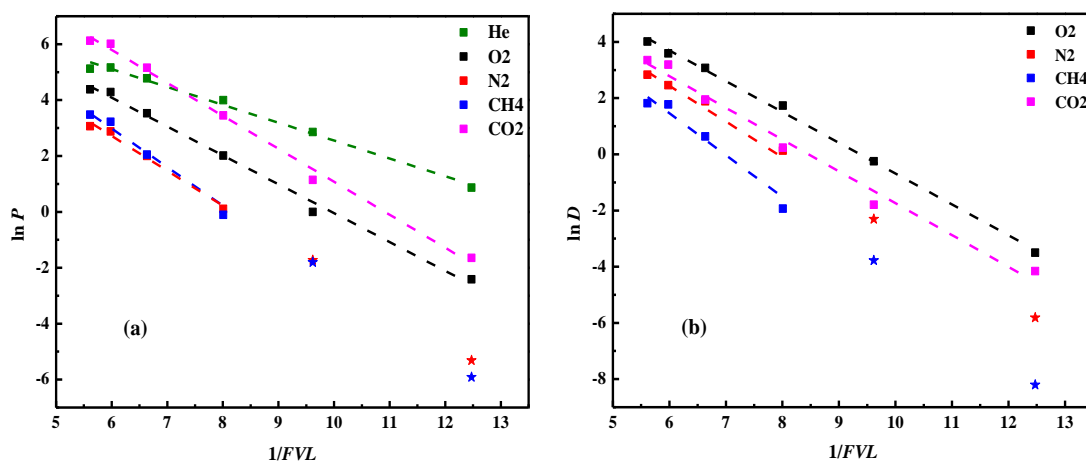


Figura 3.7. (a) Coeficientes de permeabilidad y de (b) difusión como una función del inverso de la FVL para las membranas PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI a 2 atm y 35°C. Los cuadrados representan los valores experimentales y las estrellas representan valores obtenidos por regresión lineal.

En la Tabla 3.4 se muestran los coeficientes aparentes de difusión, D , y solubilidad, S , a una presión aguas arriba de 2 atm y 35°C de las membranas de PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI. Las membranas presentan la tendencia general para los coeficientes aparentes de difusión de $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$, la cual corresponde con el comportamiento encontrado en los polímeros vítreos y su dependencia con la FVL , como se

muestra en la Figura 3.6. De acuerdo con el orden de permeabilidad y al espaciamento- d , se considera que la membrana obtenida a partir de la poliimida PI DPPD-IMM tiene un comportamiento similar a la de los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs), en los cuales $P_{CO_2} > P_{He}$, así como $P_{CH_4} > P_{N_2}$. Los coeficientes aparentes de solubilidad muestran la tendencia $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$, donde el CO_2 es el gas con el mayor coeficiente de solubilidad. Sin embargo, el comportamiento de los coeficientes de solubilidad en las membranas obtenidas de la mezcla PI/PBI fue diferente al comportamiento típicamente reportado. Primero, en las membranas de la poliimida pura PI DPPD-IMM y de la mezcla con 12.5 %p/p de PBI, los coeficientes de solubilidad son muy similares para todos los gases, lo cual indica que la microestructura de la poliimida presenta un cambio mínimo. A medida que la concentración de PBI aumenta hasta 50 %p/p en el sistema, los coeficientes de solubilidad, S , incrementan para el gas más condensable (CO_2), mientras que para el O_2 , N_2 y CH_4 , S decrece o se mantiene relativamente constante. Este comportamiento es atribuido a la desaparición de la microporosidad, ya que el PBI permite la formación de cavidades, cuyo tamaño permite la condensación del gas más condensable (CO_2), el cual alcanza un máximo cuando la concentración de PBI en la mezcla es de 50 %p/p. El halo amorfo de DRX para las mezclas con 25 y 50 %p/p de PBI tiende a moverse hacia valores del espaciamento- d alrededor de 4.4-4.8Å (ver Figura 3.3).

Tabla 3.4. Coeficientes aparentes de difusión (D) y solubilidad (S) de las membranas PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI.

Constituyentes de las membranas	Coeficientes de difusión (10^{-8} cm ² /s)				Coeficientes de solubilidad (10^{-2} cm ³ (STP)/cm ³ cm Hg)			
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
	PI DPPD-IMM	55.4	16.0	6.1	28.5	1.4	1.3	5.3
PI/PBI (87.5/12.5%)	36.4	11.0	5.9	24.3	1.9	1.6	4.2	16.8
PI/PBI (75/25%)	21.6	6.1	1.9	7.0	1.4	1.2	4.1	24.8
PI/PBI (50/50%)	5.7	1.0	0.14	1.3	1.2	1.1	6.2	24.9
PI/PBI (25/75%)	0.8	--	--	0.16	1.1	--	--	18.9
PBI	0.03	--	--	0.02	2.3	--	--	12.3

Como resultado, las cavidades formadas por la mezcla maximizan la condensación mientras disminuye la microporosidad. Esta tendencia concuerda con lo reportado previamente por Yong *et al.* [92], en donde realizaron modificaciones de la microporosidad de membranas densas elaboradas con el polímero PIM-1 mediante mezclas con matrimida, encontrando que existe una reducción en el espaciado- d , así como una reducción en los coeficientes de permeabilidad y de difusión de los gases estudiados, cuando se reduce la microporosidad del PIM-1, mientras que en el caso de los coeficientes de solubilidad para el CH₄ y CO₂, existió un ligero incremento o permanecieron constantes.

De los resultados anteriores, se observa un cambio en el comportamiento de las propiedades de transporte de gases de las membranas cuando la concentración de PBI es de 50 %p/p, existiendo una alineación de los coeficientes de permeabilidad con el reportado en la mayoría de las membranas densas vítreas ($P_{CO_2} > P_{He}$ cambia a $P_{He} > P_{CO_2}$). Esta concentración marca el límite entre el comportamiento de una membrana con microporosidad intrínseca y el de una membrana vítrea, la cual puede ser alcanzada mediante la mezcla de estructuras rígidas. Cuando la concentración de PBI es mayor al 50 %p/p, P , D y S , para todos los gases, decrecen drásticamente (al menos un orden de magnitud), mientras que S para el CO₂ decrece conforme la FVL disminuye, lo que concuerda con el comportamiento de las membranas vítreas, según lo reportado por Robeson *et al.* [100]. Todo el análisis anterior acerca del efecto de la composición de las mezclas sobre el comportamiento de P , D y S para el gas más condensable (CO₂) se muestra en la Figura 3.8, en donde se muestran las regiones en las que se distinguen el comportamiento de las membranas como microporosas o vítreas como una función de la composición de las mismas.

En la Figura 3.9 se muestra la correlación entre la selectividad ideal (α) para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄ y los coeficientes de permeabilidad (P) del gas más permeable. Cuando el PBI es mezclado con la poliimida PI DPPD-IMM se observa un incremento en la selectividad en los pares de gases mostrados. Este incremento de selectividad sigue de manera paralela la línea de Robeson, lo cual es atribuido a la dependencia de los coeficientes de permeabilidad con el diámetro molecular de los gases de interés. Los coeficientes de permeabilidad se mueven paralelos a la pendiente del diagrama de Robeson,

el cual está relacionado con $1/n$ que depende del diámetro cinético del gas y de la FVL , como ha sido reportado en análisis previos [88, 89]. Claramente, las capacidades de separación del sistema PI/PBI se incrementan en comparación del polímero individual PI DPPD-IMM. Las propiedades de transporte de estas membranas mantienen la relación inversa característica entre selectividad y permeabilidad. Sin embargo, el mezclar ambos polímeros permite controlar la relación entre permeabilidad y selectividad para mantener ambos valores dentro de un rango deseado.

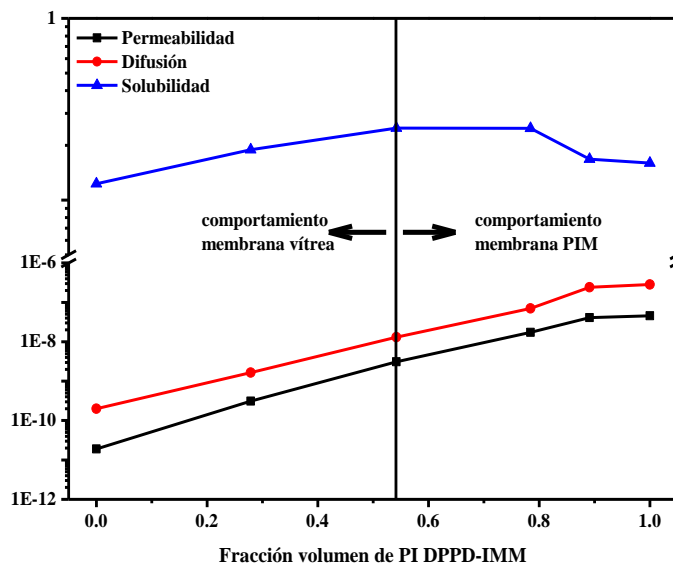


Figura 3.8. P , D y S para el CO_2 como una función de la fracción volumen de PI DPPD-IMM.

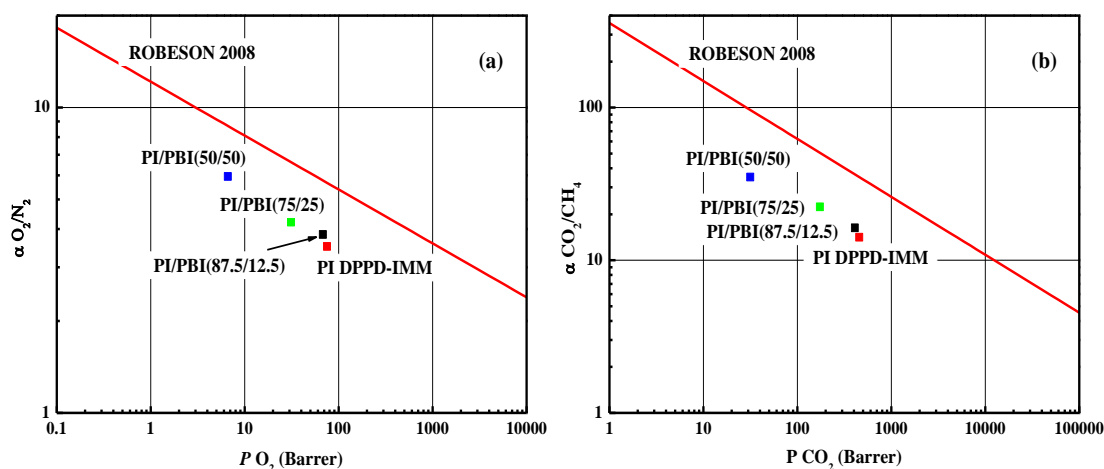


Figura 3.9. Relación permeabilidad/selectividad de las membranas PI DPPTD-MIMA, PBI y de las mezclas PI/PBI para los pares de gases (a) O_2/N_2 y (b) CO_2/CH_4 .

3.8 Efecto de la temperatura en los coeficientes de permeabilidad

Se examinó la dependencia de los coeficientes de permeabilidad (P) con la temperatura (T) para las membranas PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI en el rango de 35-65°C, a una presión aguas arriba de 2 atm. La energía de activación para la permeabilidad del gas (E_P) fue calculada a partir de la ecuación 2.9.

La Figura 3.10 muestra los diagramas de P como una función de la temperatura para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ para las membranas PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI. Se observa que para todos los gases, los coeficientes de permeabilidad incrementan con el aumento de la temperatura de operación (ecuación 2.9) [90, 91], así como que E_P es afectada por la concentración de PBI. Para cada membrana, la energía de activación E_P , sigue el orden CH₄ > N₂ > He > O₂ > CO₂. Las membranas con mayor concentración de PBI mostraron los mayores valores de E_P , como se puede observar en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Energía de activación para la permeación para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en las membranas PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI

Constituyentes de la membrana	E_p (kJ/mol)				
	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
PI DPPD-IMM	7.55	4.20	8.20	8.79	0.94
PI/PBI (87.5/12.5)	7.27	3.76	8.20	8.79	1.08
PI/PBI (75/25)	8.29	5.91	12.65	14.37	2.83
PI/PBI (50/50)	9.52	8.37	20.38	23.04	6.66
PI/PBI (25/75)	14.07	21.67	--	--	14.48

Para todos los gases, E_P muestra cambios mínimos cuando la concentración de la poliimida es alta (membrana PI DPPD-IMM y membrana con 87.5 %p/p de PI DPPD-IMM), lo que confirma que la microporosidad intrínseca de la membrana no es afectada cuando la concentración de PBI es baja, tal y como fue discutido en las secciones previas. Cuando la concentración de PBI es igual o mayor que 25 %p/p, E_P incrementa conforme la concentración de PBI aumenta en la mezcla, un indicativo de que la adición de PBI incrementa las propiedades de barrera para la permeación de gases; un comportamiento encontrado en membranas obtenidas a partir de mezclas poliméricas.

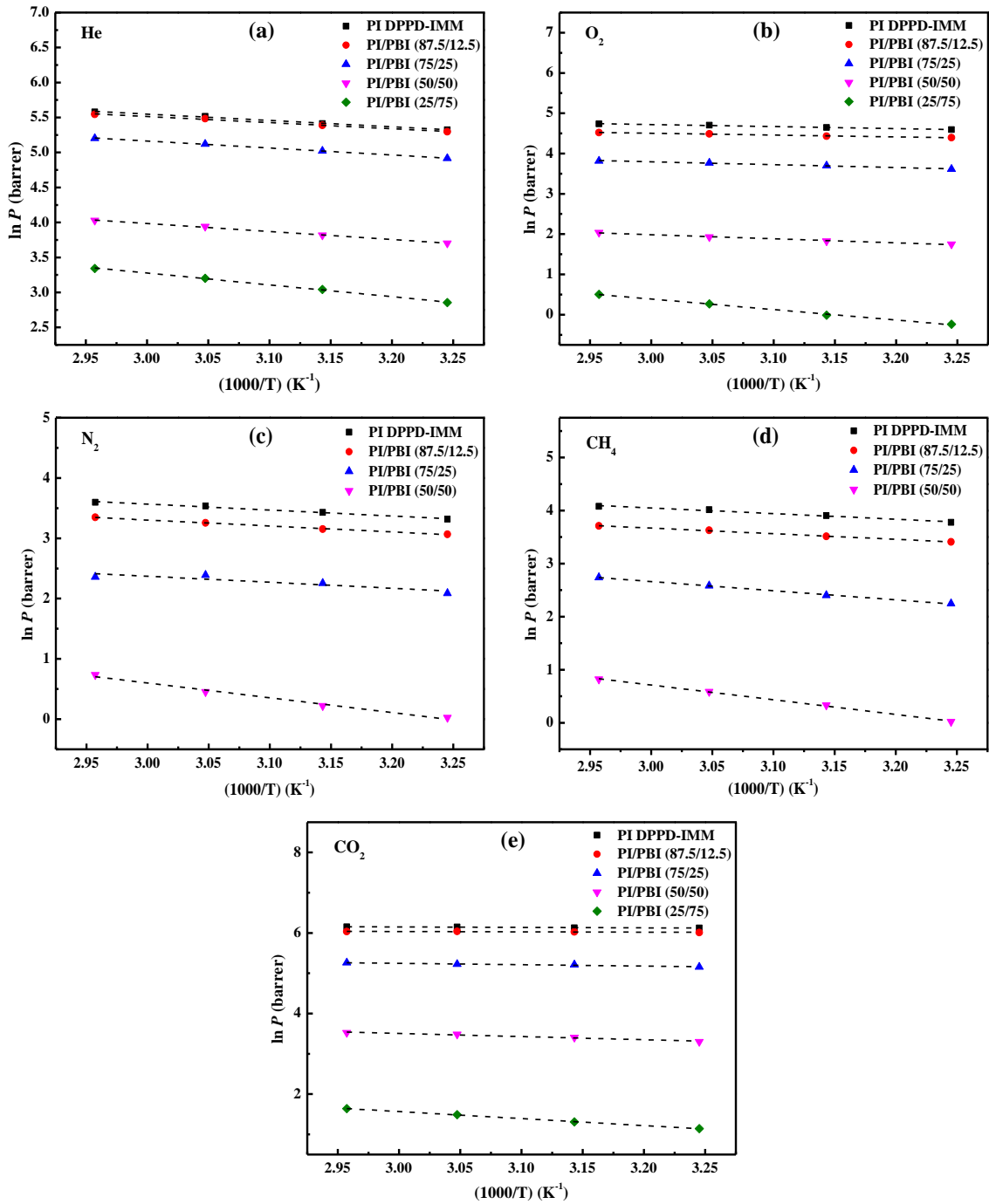


Figura 3.10. Dependencia de los coeficientes de permeabilidad (P) con la temperatura (T) para las membranas PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI para (a) He, (b) O_2 , (c) N_2 , (d) CH_4 y (e) CO_2 a 2 atm.

3.9 Predicción de los coeficientes de permeabilidad

En la Figura 3.11 se muestra una comparación entre los valores experimentales de permeabilidad y los valores obtenidos por estos modelos. Para todos los gases, los valores experimentales se ubicaron en la región de los modelos heterogéneos. En el caso del helio, se observó que una pequeña cantidad de PBI (12.5 %p/p) incrementa ligeramente el coeficiente de permeabilidad, mientras que para los otros gases, los coeficientes de permeabilidad decrecen ligeramente, ubicándose los valores sobre los modelos de Bruggeman y de MCE, indicativo de que en esta región el PBI y el PI DPPD-IMM no son miscibles. Estos resultados concuerdan con los mostrados en DRX, propiedades mecánicas y en la energía de activación para la permeación, los cuales indican que bajas concentraciones de PBI no afectan la microestructura de PI DPPD-IMM, debido a que el PBI actúa como un relleno en la matriz de PI DPPD-IMM. A medida que la concentración de PBI incrementa en la mezcla, los valores experimentales de P tienen a alejarse de los modelos de mezclas heterogéneas y se mueven en forma paralela al modelo de mezcla miscible. La mayor desviación de los valores experimentales de los modelos heterogéneos fue localizada cuando la concentración de PBI es mayor de 25 %p/p. Esto puede indicar que las mezclas son menos heterogéneas en esta región, causando que las cadenas poliméricas se apilen, lo que disminuye la microporosidad, resultando en una caída drástica de los coeficientes de permeabilidad. Este análisis indica que cuando se preserva la estructura microporosa de las membranas obtenidas de la mezcla PI/PBI existe un aumento en los factores de separación de gases sin una pérdida drástica de la permeabilidad. La microporosidad de la membrana es preservada en la región heterogénea cuando PI DPPD-IMM es la fase continua, lo cual ocurre a bajas concentraciones de PBI (≤ 25 %p/p).

El hecho que los valores experimentales se encuentren entre los modelos de mezcla miscible, Bruggeman y MCE es un indicativo de que la poliimida PI DPPD-IMM y el PBI forman mezclas heterogéneas en la región estudiada en el presente trabajo. No fue posible confirmar la miscibilidad o inmiscibilidad de las mezclas a través del análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g) debido a la alta rigidez del PI DPPD-IMM (ninguna T_g fue detectada en la poliimida o en las membranas de la mezcla PI/PBI).

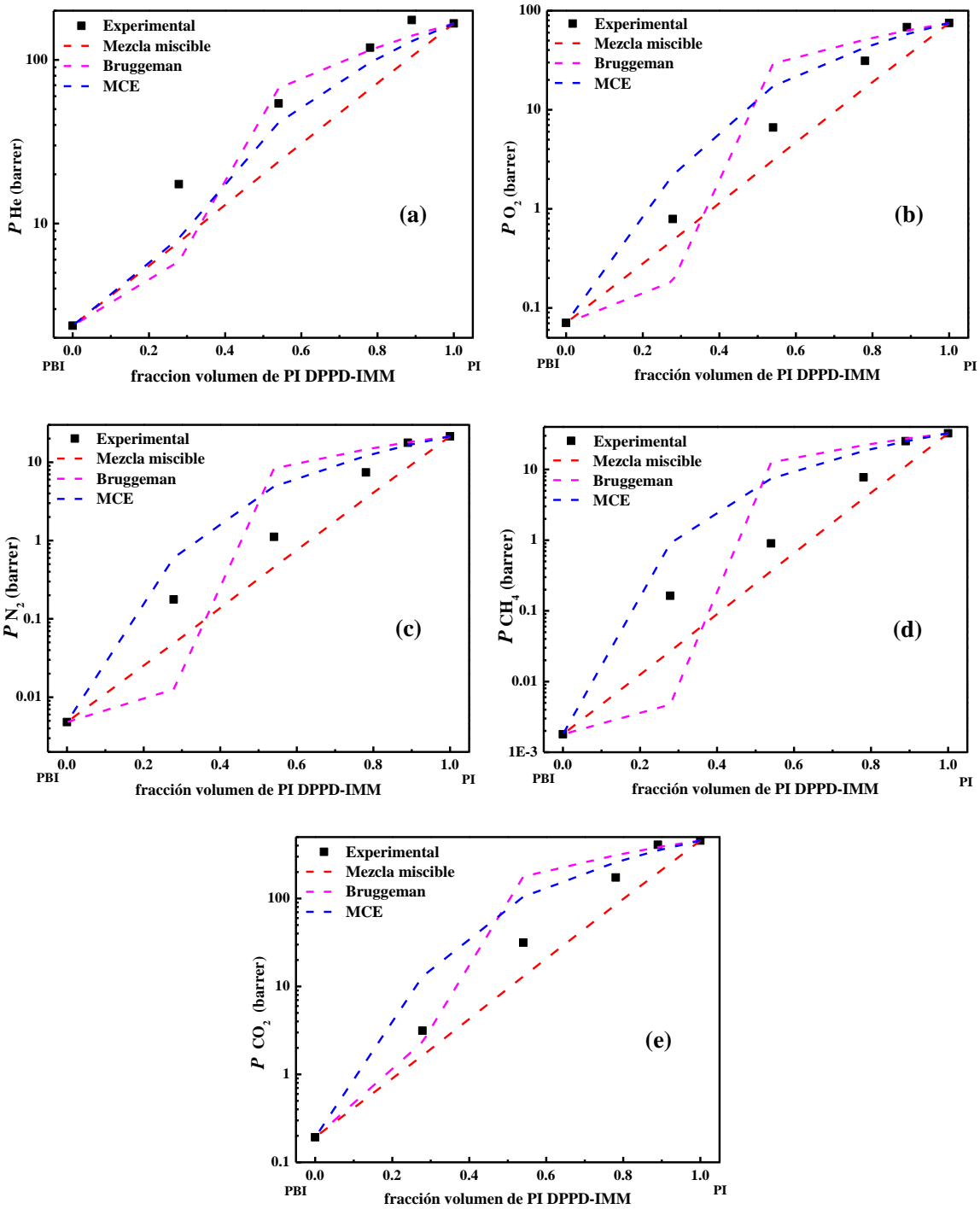


Figura 3.11. Comparación de los coeficientes experimentales de permeabilidad de las mezclas PI/PBI con las predicciones de los modelos teóricos. (a) He, (b) O₂, (c) N₂, (d) CH₄ y (e) CO₂.

CAPÍTULO 4

MEMBRANAS DE CARBONO DE MALLAS MOLECULARES FABRICADAS A PARTIR DE LA MEZCLAS DE POLÍMEROS RIGIDOS

En el presente capítulo se describe los resultados de las caracterizaciones de las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM), las cuales fueron fabricadas a partir de la pirólisis controlada de las membranas densas descritas en el capítulo anterior, obtenidas a partir de la mezcla de dos polímeros rígidos y de alta resistencia a la temperatura (PI DPPD-IMM y PBI). Así mismo se realiza un análisis del efecto de la composición de las membranas poliméricas y del proceso de pirólisis sobre la microestructura. Se presentan resultados sobre las propiedades de transporte y de separación de gases de las membranas de carbono de mallas moleculares. Se analiza, además, el efecto de la temperatura de operación sobre los coeficientes de permeabilidad y de difusión de las membranas de carbono. Finalmente se estudian los factores termodinámicos que influyen en el incremento de la selectividad ideal de estas membranas (característico de las membranas CMM), así como las variables que influyen sobre este factor.

4.1 Fabricación de membranas de carbono de mallas moleculares

En la Figura 4.1 se muestran las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) obtenidas mediante la pirólisis controlada de las membranas densas descritas en el capítulo anterior, utilizando la temperatura final de pirólisis de 600 °C y el protocolo descrito en el capítulo 2. Las membranas CMM se observan frágiles al tacto, por lo cual deben ser manejadas con cuidado. Así mismo, se observa que las membranas de carbono son negras y brillosas, mientras que las membranas poliméricas precursoras son translúcidas con variación en el color dependiendo de la composición (ver Figura 3.2).

Se determinó la pérdida de masa durante el proceso de pirólisis, la cual fue obtenida mediante la diferencia de masa entre las membranas antes y después del proceso térmico. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de este análisis. La membrana PI100-600, obtenida a partir de la poliimida PI DPPD-IMM presenta la mayor pérdida de masa

(24.8 %), mientras que la membrana PBI-600, derivada de la membrana densa de PBI pierde 16.3 % de su masa inicial. La pérdida de masa de las membranas CMM derivadas de las membranas poliméricas de la mezcla PI/PBI estuvo en el rango de la de las membranas derivadas a partir de los polímeros puros, existiendo una tendencia a disminuir la pérdida de masa a medida que la concentración de PBI aumenta en las membranas precursoras.

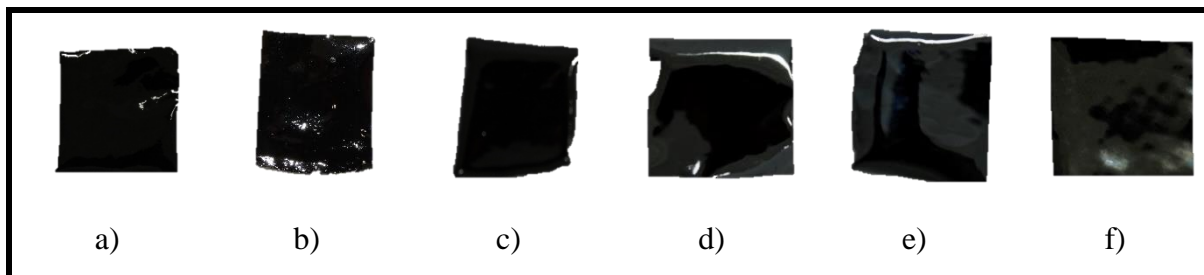


Figura 4.1. Membranas de carbono de mallas moleculares a) PI100-600, b) PI87.5-600, c) PI75-600, d) PI50-600, e) PI25-600 y f) PBI-600.

Tabla 4.1. Pérdida de masa de las membranas CMM con el protocolo de preparación con temperatura final de 600°C.

Membranas CMM	% de pérdida de masa
PI100-600	24.8 ± 0.5
PI87.5-600	22.2 ± 0.8
PI75-600	19.7 ± 0.3
PI50-600	20.6 ± 0.7
PI25-600	18.0 ± 0.2
PBI-600	16.3 ± 0.8

4.2 Análisis de difracción de rayos X

En la Figura 4.2 se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de las membranas CMM, con intensidades normalizadas para una mejor comparación. Todas las membranas mostraron halos amorfos, característico de este tipo de membranas. Se pueden observar dos máximos en cada difractograma, el primero de ellos indica un valor del espaciamiento- d de 3.9 Å. Este máximo aparece en cada una de las membranas CMM, sin importar la

composición del precursor y está asociada a los ultramicroporos, los cuales le dan a las membranas la propiedad de discriminar a las moléculas en base a su tamaño y forma molecular (malla molecular). El segundo máximo se ubicó en el intervalo de 5.9-7.1 Å y su valor varía dependiendo de la membrana CMM, obteniéndose el valor más alto (7.1 Å) para la membrana PI100-600, mientras que para el resto de las membranas este máximo muestra un desplazamiento hacia regiones de menor espaciamiento- d y una menor intensidad a medida que la concentración de PBI se incrementa en los materiales precursores. La combinación de estos dos máximos, da como resultado membranas con microestructuras más abiertas que sus correspondientes precursores con regiones cuyo espaciamiento- d es similar a los tamaños moleculares de los gases estudiados. A pesar de que los valores del espaciamiento- d no pueden ser utilizados como un indicativo de la distancia interplanar [26], estos pueden ser correlacionados con el espacio disponible para que las moléculas del gas penetren y permeen a través de la membrana [104].

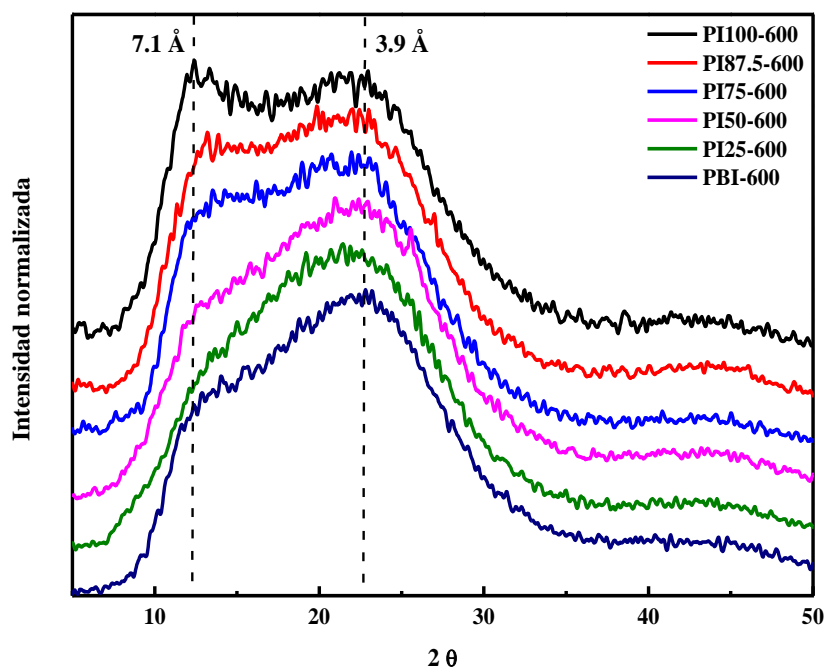


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las membranas CMM.

Por lo tanto, los resultados de DRX indican un cambio en la microestructura de las membranas CMM a medida que la concentración de PBI aumenta en las membranas precursoras, obteniéndose estructuras más compactas.

Como se mencionó en la sección 1.6.1, la selección de los precursores poliméricos es uno de los factores más importantes que definen las propiedades finales de las membranas CMM. Durante la pirólisis sucede el rompimiento y reorganización en las cadenas de los polímeros, con la formación y liberación de pequeñas moléculas de gas y la formación de radicales libres [62]. Estos radicales libres ocasionan el entrecruzamiento entre e intercadenas, obteniéndose una red en 3D similar a la estructura del grafeno [43, 44]. El PBI es una estructura lineal compuesta por anillos aromáticos sin grupos pendientes, lo que reduce la liberación de moléculas y la formación de radicales libres durante el tratamiento térmico. Lo anterior se traduce en una evolución moderada en la microestructura durante el proceso de pirólisis (lo cual corresponde con la baja pérdida de masa observada), prevaleciendo la región con un máximo en 3.9 \AA , con la formación de un hombro con un máximo en el valor de 5.9 \AA , asociada a la región de los microporos (ver Figura 4.3). Por otra parte, la poliimida PI DPPD-IMM contiene grupos pendientes (metilos, isopropilos y fenilos) a lo largo de su unidad repetitiva, los cuales se desprenden durante el tratamiento térmico (acorde con la mayor pérdida de masa durante la pirólisis), obteniéndose como resultado una mayor cantidad de espacios vacíos, así como la formación de una gran cantidad de radicales libres, lo que permite la formación de una microestructura con una distribución de poro del tipo bimodal con máximos en 7.1 y 3.9 \AA , los cuales corresponden a los microporos y ultramicroporos, respectivamente. Esta microestructura observada es totalmente diferente a la presentada por la membrana precursora (PI DPPD-IMM), cuyo máximo se ubicó en 5.4 \AA (ver Figura 4.3). En el caso de las membranas CMM derivadas de las membranas poliméricas de la mezcla PI/PBI, la combinación de ambas estructuras poliméricas, permite un control de la microestructura de las membranas de carbono, debido a que la presencia del PBI en las membranas precursoras disminuye la cantidad (intensidad) y distancia (espaciamiento- d) de los microporos, obteniéndose estructuras más compactas a medida que la concentración de PBI se incrementa en las membranas precursoras.

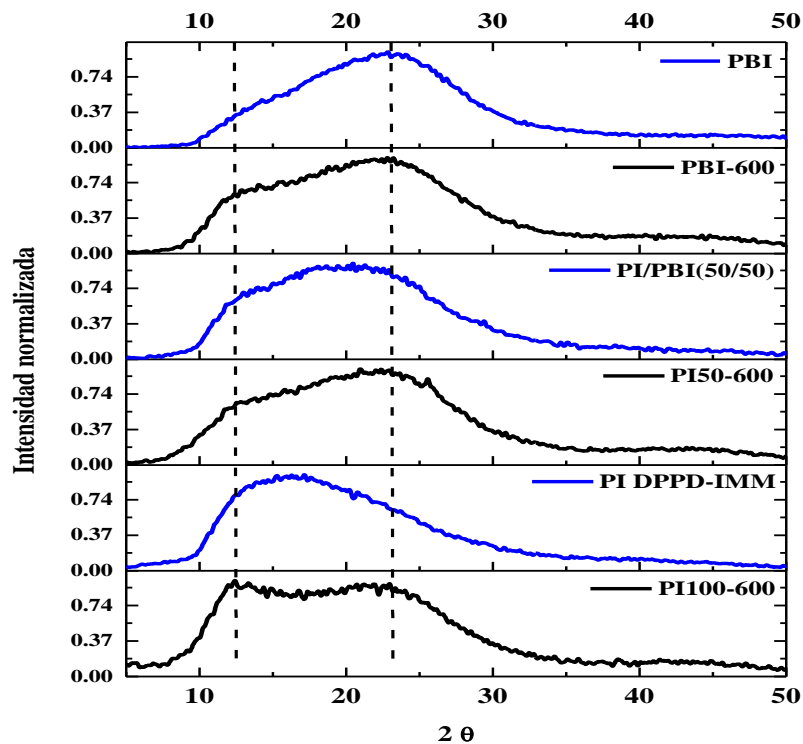


Figura 4.3. Comparación de los difractogramas de rayos X entre las membranas precursoras PI DPPD-IMM, PI/PBI(50/50) y PBI y sus respectivas membranas CMM (PI100-600, PI50-600 y PBI-600).

4.3 Propiedades de transporte de las membranas CMM

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de los coeficientes de permeabilidad a gases puros (P) y los valores de selectividad ideal (α) de las membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) obtenidos a una presión de la corriente aguas arriba de 2 atm y una temperatura de operación de 35°C, utilizando el método de volumen fijo/presión variable. Se observa que los coeficientes de permeabilidad de las membranas CMM tienen el orden $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$, la cual corresponde al orden encontrado en las membranas vítreas y en las membranas CMM. Este orden es diferente al encontrado en las membranas precursoras cuando la poliimida era el polímero en mayor proporción, para las cuales el orden de los coeficientes de permeabilidad es $P_{CO_2} > P_{He} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$, el cual es característico de membranas de polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs).

Este cambio en el orden P es atribuible al cambio de los factores que gobiernan el transporte en las membranas, ya que en las membranas del tipo PIM, los gases más condensables (CH_4 y CO_2) poseen coeficientes de solubilidad elevados, debido a la gran área superficial de los microporos, lo que ocasiona que la permeabilidad sea más alta que la de los gases en donde predomina la difusión (He y N_2). Sin embargo, en el caso de las membranas CMM, el factor que controla el transporte de gases es la difusión, por lo que la solubilidad afecta en una menor proporción a los coeficientes de permeabilidad. Se observa que existe una correlación inversa entre los coeficientes de permeabilidad de las membranas CMM y la concentración de PBI en los materiales precursores, siendo la membrana PI100-600 la que presenta los más altos coeficientes de permeabilidad para todos los gases probados ($P_{\text{He}} = 960$ barrer, $P_{\text{CO}_2} = 503$ barrer).

Tabla 4.2. Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de las membranas CMM.

Membranas	Coeficientes de permeabilidad (barrer)					Selectividad ideal		
	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
PI100-600	960	134	16.2	8.9	503	8.3	56.5	31.0
PI87.5-600	526	98	12.2	7.3	359	8.1	49.4	29.4
PI75-600	459	39	4.9	3.3	109	8.0	33.0	22.5
PI50-600	197	24	4.3	3.3	84	5.7	25.5	19.5
PI25-600	170	15	3.6	3.0	46	4.1	15.6	12.9
PBI-600	152	7.5	1.7	1.0	24	4.4	24.6	14.0

En el caso de los coeficientes de selectividad ideal para los pares de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 , estos mostraron un aumento de hasta tres veces en el factor ideal de separación ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) con el tratamiento térmico al que fueron sometidas las membranas, siendo la membrana PI100-600 la que presenta los mayores de selectividad ideal ($\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 8.3$ y $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 56.5$). Este incremento considerable en la selectividad de las membranas CMM con respecto a sus respectivas membranas precursoras ocurre debido a los cambios en la microestructura durante el proceso de pirólisis, lo que ocasiona que las propiedades de transporte de las membranas CMM sean diferentes a la de sus materiales precursores. Como se explicó en la sección previa, el proceso de pirólisis permite la formación de

microporos (región de 5.9-7.1 Å) y de ultramicroporos (3.9 Å), los cuales permiten que las moléculas de gases con diámetros cinéticos pequeños, tales como He, O₂ y CO₂, permeen con mayor facilidad, mientras que los gases con diámetros cinéticos cercanos a las dimensiones de los ultramicroporos (N₂ y CH₄) presentan una baja permeabilidad, debido a la dificultad que estos tienen para atravesar las regiones de mallas moleculares; en la Tabla 4.3 se muestran los valores de los diámetros cinéticos para los gases estudiados en el presente trabajo. Lo anterior ocasiona que los gases más pequeños posean coeficientes de permeabilidad elevados, mientras que los gases de mayor tamaño molecular tienden a poseer bajas permeabilidades, traducándose esto en factores de separación elevados que no pueden ser alcanzados mediante membranas poliméricas.

Tabla 4.3. Diámetros cinéticos de los gases estudiados en la presente tesis.

Gas	Diámetro cinético, d_c (Å)
Helio (He)	2.60
Dióxido de carbono (CO ₂)	3.30
Oxígeno(O ₂)	3.46
Nitrógeno (N ₂)	3.64
Metano (CH ₄)	3.80

Fuente: Sanders et al. [68]

En el caso de las membranas CMM derivadas de las mezclas poliméricas PI/PBI, la selectividad para todos los pares de gases tiende a disminuir conforme la concentración de PBI se incrementa en los materiales precursores. Lo anterior se debe a que cuando el PBI se introduce en las membranas precursoras, los microporos de las membranas CMM tienden a disminuir en población y en tamaño, tal y como fue discutido en la sección de DRX, obteniéndose como resultado estructuras CMM más compactas a medida que incrementa la concentración de PBI en las membranas precursoras, incrementando las propiedades de barrera para todos los gases, lo que ocasiona la disminución de los coeficientes de permeabilidad, así como de la selectividad ideal. En la Figura 4.4 se muestra una representación esquemática de lo anteriormente descrito, en donde se observa el crecimiento en población de los ultramicroporos, los cuales dificultan el paso de los gases.

Hosseini *et al.* [21, 65] y Fu *et al.* [105] reportaron comportamientos similares en membranas CMM obtenidas a partir de mezclas poliméricas, en donde la inclusión de un polímero de baja permeabilidad tiende a disminuir los coeficientes de permeabilidad de los gases, así como los coeficientes de selectividad ideal.

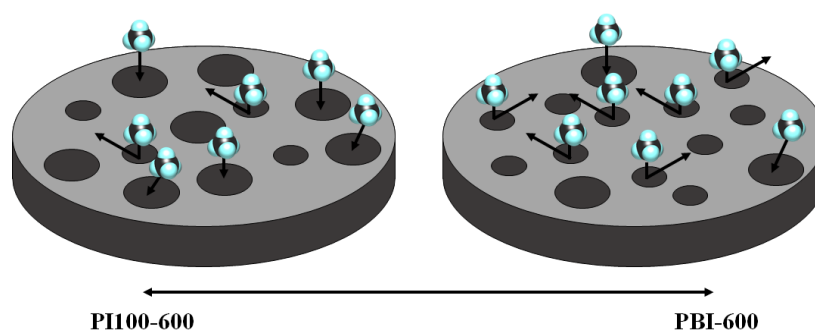


Figura 4.4. Representación esquemática de los cambios en la microestructura de las MCMM como resultado de la variación de la concentración de PBI en los materiales precursores.

4.3.1 Efecto de los polímeros precursores y de las mezclas sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas CMM

En la Figura 4.5 se muestra una comparación entre las permeabilidades de gases obtenidas en las membranas CMM y sus precursoras poliméricas. El incremento obtenido en P de las membranas CMM está correlacionado con sus precursores. En primer lugar, cuando se analizan las membranas PI100-600 y PBI-600, derivadas de los polímeros puros PI DPPD-IMM y PBI, respectivamente, se observa que la membrana de carbono derivada de la políimida pura tuvo un incremento de P en los gases más pequeños (He , O_2 y CO_2) que en el caso del He fue de 5 veces, mientras que para los gases de mayor tamaño (N_2 y CH_4) se observó una reducción de hasta el 72 %. Estos cambios en P para la membrana PI100-600 son atribuibles a la estructura de la políimida PI DPPD-IMM, la cual se comporta como una membrana del tipo PIM, como ha sido descrita en el capítulo anterior. Sin embargo, cuando esta membrana se somete a un tratamiento térmico, la estructura microporosa sufre modificaciones, permitiendo que parte de la microestructura se abra hasta alcanzar un espaciamiento- d de 7.1 Å, mientras otra parte de la microestructura colapsa para formar la región de los ultramicroporos (3.9 Å). Esta combinación de microporos y de

ultramicroporos permite que los gases con menores dimensiones puedan pasar con facilidad, mientras que los gases con dimensiones cercanas a los ultramicroporos (3.9 Å) tienen mayor dificultad, existiendo una correlación inversa en el orden de P con el diámetro cinético de los gases estudiados. En el caso de la membrana polimérica de PBI cuando es sometida a la pirólisis, parte de la microestructura mantiene el espaciado a 3.9 Å, mientras otra parte tiende a formar microporos con dimensiones promedio de 5.9 Å. Son estos microporos los que provocan que los coeficientes de permeabilidad se incrementen hasta dos órdenes de magnitud en comparación con el material precursor; siendo esta la membrana que presento un mayor incremento en P con el tratamiento térmico. De lo anterior, se puede concluir que membranas CMM obtenidas de polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs), presentan un incremento moderado de P , debido a que parte de la microporosidad se pierde durante la formación de los ultramicroporos. Lo anterior concuerda con lo reportado por Salinas *et al.* [34], en donde P disminuye para todos los gases con el tratamiento térmico a 600°C al que fue sometida la membrana del polímero PIM-1, además de un cambio en el orden de P , el cual se alinea con el diámetro cinético de los gases estudiados. Las membranas CMM derivadas de polímeros vítreos, presentan un incremento importante de P , lo cual es atribuible a la formación de una microestructura más abierta que la contenida en las membranas precursoras.

En el caso de las membranas CMM derivadas de las membranas PI/PBI, se observan dos comportamientos diferentes. Las membranas CMM con un contenido de PBI menor o igual a 25 %p/p mostraron un menor incremento de P para los gases de menor tamaño a medida que el PBI se incrementa en las membranas precursoras, mientras que los gases de mayor tamaño tienden a disminuir el valor de P a medida que se incrementa la cantidad de PBI en los materiales precursores. Este comportamiento es atribuible a la microporosidad presente en las membranas precursoras con un contenido menor o igual al 25 %p/p de PBI, al igual que en el caso de la membrana de la poliimida pura. Por otra parte, cuando el contenido de PBI es mayor o igual al 50 %p/p en las membranas precursoras, se observa un incremento en P para todos los gases en las membranas de carbono; siendo mayor este incremento de P a medida que el contenido de PBI aumenta en las membranas precursoras.

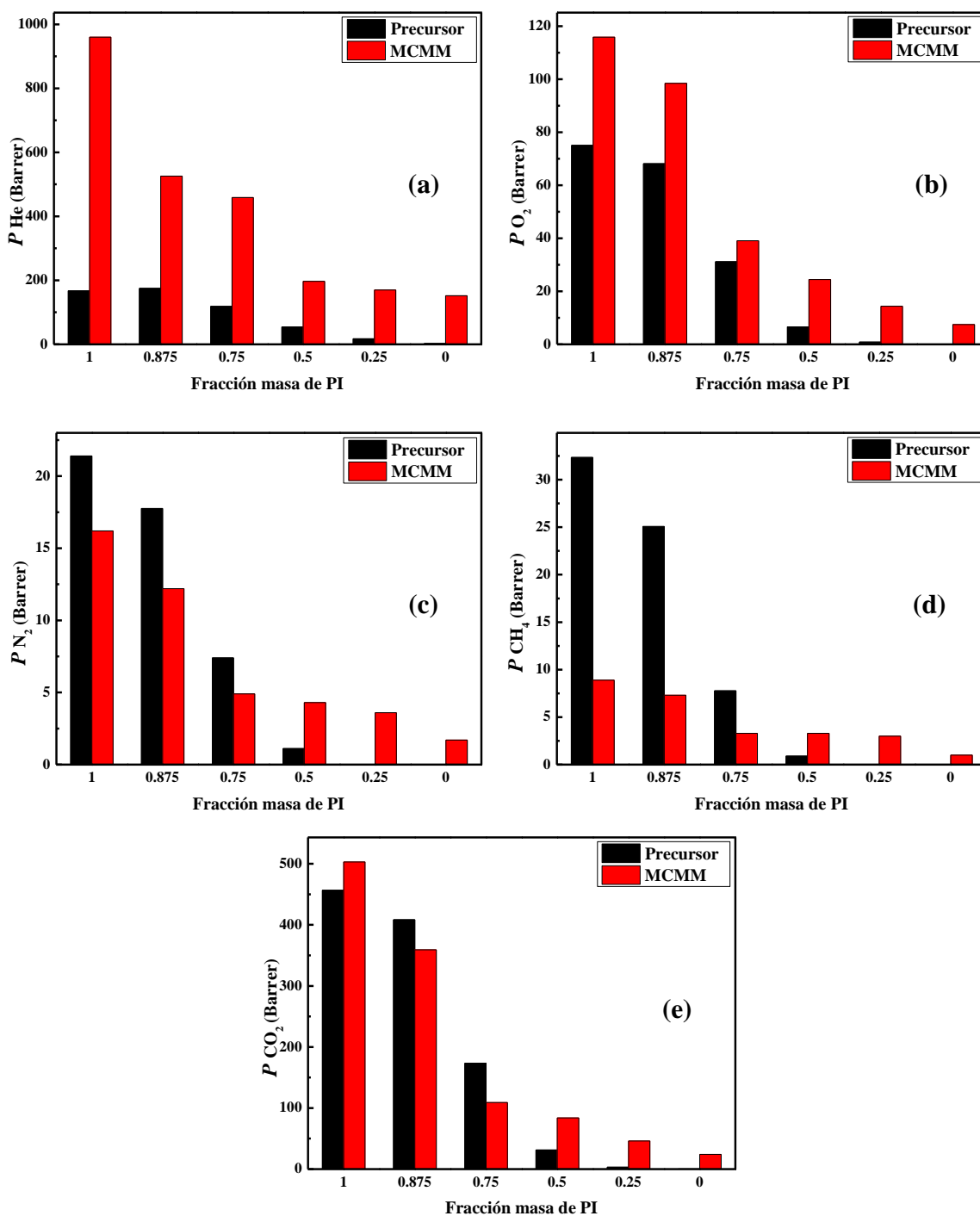


Figura 4.5. Coeficientes de permeabilidad como una función del contenido de poliimida (PI) de las membranas CMM y de sus precursoras poliméricas para los gases (a) He, (b) O₂, (c) N₂, (d) CH₄ y (e) CO₂.

4.3.2 Coeficientes aparentes de difusión y de solubilidad de las membranas CMM

En las tablas 4.4 y 4.5 se muestran los coeficientes aparentes de difusión (D) y de solubilidad (S) para las membranas CMM, determinados a 2 atm y 35°C, así como las selectividades por difusión y por solubilidad para diferentes pares de gases. El orden de los coeficientes de difusión es $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$. La membrana PI100-600 posee los mayores valores de D , lo cual está relacionado con el alto valor del espaciado- d (7.1 Å), como fue explicado con anterioridad. En el caso de las membranas CMM derivadas de las membranas PI/PBI, D tiende a disminuir a medida que la concentración de PBI es mayor en las membranas precursoras. El comportamiento de D es el mismo que para P , una evidencia que la difusión es el fenómeno que domina el transporte de gases a través de las membranas CMM. En el caso de los coeficientes de solubilidad, estos son más altos que los presentados por las membranas poliméricas, lo cual es atribuible a la mayor área superficial presente en estas estructuras CMM. El orden de los coeficientes de solubilidad en las membranas CMM es $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$, el cual está correlacionado con la temperatura crítica de los gases [106]. Se observa además, que S , para todos los gases estudiados, tiende a disminuir ligeramente conforme la concentración de PBI incrementa en los materiales poliméricos, a diferencia de P y D , en los cuales la caída es hasta de un orden de magnitud, lo que confirma que la difusión es el mecanismo que controla el transporte y selectividad de los gases estudiados. Estos diferentes comportamientos de D y S pueden ser atribuidos a los cambios que ocurren en la microestructura de las membranas CMM como una consecuencia de los cambios en la composición de las membranas precursoras, ya que a medida que la concentración de PBI incrementa en el sistema, la microporosidad de las membranas CMM tiende a disminuir, ocasionando estructuras más compactas con un menor número de microporos, por lo que la difusión de los gases penetrantes disminuye. Sin embargo, esta disminución de la población de microporos no afecta en gran medida al área superficial de las membranas CMM, por lo que S no muestra una fuerte disminución de sus valores. Esto demuestra que la difusión es el parámetro que se debe controlar en las membranas CMM para lograr mejoras en la permeabilidad y selectividad de diferentes pares de gases.

La permselectividad (α) es un producto de la selectividad difusiva y de la selectividad de solubilidad, como se muestra en la ecuación 1.16 [$\alpha = P_A/P_B = (D_A/D_B)(S_A/S_B)$]. La selectividad difusiva, D_A/D_B , es gobernada por el acceso al poro, así como por el tamaño y forma de las moléculas de gas, mientras que la selectividad de solubilidad, S_A/S_B , es dependiente de la condensabilidad de los gases y de las interacciones del gas con el material de la membrana [68]. Al comparar las selectividades por difusión y por solubilidad, se observa claramente que la selectividad difusiva es el principal factor que contribuye a la alta permselectividad de las membranas CMM, ya que es este coeficiente el que muestra una tendencia a disminuir conforme la concentración de PBI aumenta en los materiales precursores. En el caso de la selectividad por solubilidad, esta permanece relativamente constante o tiende a disminuir ligeramente, siendo este último el caso del par O_2/N_2 , un factor que contribuye de manera negativa a la permselectividad de las membranas. El estudio de este factor de separación (D_A/D_B) en las membranas CMM, así como los parámetros que permitan su control, puede ser una poderosa herramienta para mejorar la capacidad de separación, así como las propiedades de transporte de las membranas CMM. Diferentes estudios se han desarrollado sobre este tópico con el fin de estudiar este parámetro que contribuye en mayor proporción a las propiedades de transporte y de separación de gases de las membranas CMM [56, 59, 60, 104].

Tabla 4.4. Coeficientes aparentes de difusión de las membranas CMM.

Membranas CMM	Coeficientes de difusión (10^{-8} cm ² /s)				Selectividad difusiva (D_A/D_B)		
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
PI100-600	14.2	1.38	0.23	5.6	10.3	24.3	4.1
PI87.5-600	10.6	1.07	0.19	4.1	9.9	21.6	3.8
PI75-600	4.8	0.45	0.090	1.3	10.6	14.4	2.9
PI50-600	3.8	0.41	0.089	1.0	9.3	11.2	2.4
PI25-600	2.5	0.36	0.083	0.55	6.9	6.6	1.5
PBI-600	1.4	0.19	0.031	0.28	7.3	9.3	1.5

Tabla 4.5. Coeficientes aparentes de solubilidad de las membranas CMM.

Membranas CMM	Coeficientes de solubilidad $10^{-2} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cm Hg}$				Selectividad de solubilidad (S_A/S_B)		
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
PI100-600	9.5	11.7	39.3	89.9	0.81	2.3	7.7
PI87.5-600	9.3	11.4	38.1	87.2	0.82	2.3	7.6
PI75-600	8.2	10.7	36.9	86.8	0.77	2.4	8.1
PI50-600	6.4	10.6	36.9	85.2	0.60	2.3	8.0
PI25-600	5.8	10.1	35.9	84.2	0.57	2.3	8.3
PBI-600	5.5	9.0	31.7	83.8	0.61	2.6	9.3

4.4 Dependencia de los coeficientes de permeabilidad con la temperatura

Se determinó el efecto de la temperatura de operación (T) sobre los coeficientes de permeabilidad (P) para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en las membranas CMM en el intervalo de 35–65 °C y una presión aguas arriba de 2 atm. La energía de activación para la permeación (E_P) fue calculada mediante 2.9 ($P = P_0 \exp[-E_P/RT]$), la cual refleja una relación del tipo Arrhenius entre P y T .

La Figura 4.6 muestra las gráficas del tipo Arrhenius de los coeficientes de permeabilidad de los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ como una función del inverso de la temperatura para las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI. Se observa que para todas las membranas CMM, P incrementa con la temperatura de acuerdo con la ecuación 2.9. Para cada membrana de carbono, la energía de activación para la permeación, E_P , de los gases estudiados se muestran en la Tabla 4.6; el factor pre-exponencial es mostrado en el apéndice C, en la Tabla C. 1. Se observa que E_P sigue el orden CH₄ > N₂ > O₂ > CO₂ > He, el cual corresponde al orden de los diámetros cinéticos de los gases estudiados y concuerda con las propiedades de tamiz molecular que poseen estas membranas, ya que la E_P de los gases más grandes (N₂ y CH₄) es por lo menos dos veces la E_P de los gases con menor diámetro cinético (He, CO₂ y O₂), lo que demuestra la dificultad que tienen los gases con mayor diámetro cinético para permear a través de las membranas CMM, a diferencia de los gases con menores dimensiones, los cuales presentan menores valores de E_P , obteniéndose como consecuencia factores de separación elevados.

Se observa además, para cada gas, E_P en las membranas CMM tiende a aumentar a medida que la concentración de PBI se incrementa en las membranas precursoras como resultado de la reducción de tamaño de los microporos y el aumento en población de los ultramicroporos. En el caso de las membranas PI87.5-600 y PI100-600, E_P no muestra un cambio considerable, lo cual es una evidencia de que la microporosidad de las membranas CMM es lo suficientemente grande para permitir que los gases permeen a través de ellas sin encontrar una fuerte restricción. Sin embargo, a medida que el PBI se incrementa en los materiales precursores, se observa una caída importante en P a partir de la membrana PI75-600 (ver Figura 4.6), mientras que E_P aumenta significativamente. Estos cambios son más evidente en los gases con mayor diámetro cinético (N_2 y CH_4). Esta caída de P corresponde con la disminución observada en el espaciado- d desde 7.1 Å para la membrana PI100-600 hasta 6.5 Å de la membrana PI75-600, esto como una consecuencia de la disminución de las dimensiones de los microporos. Lo anterior comprueba que el PBI promueve la formación de membranas CMM con microestructuras compactas, ocasionando un efecto de barrera en todos los gases estudiados, lo que conlleva a una disminución de los coeficientes de permeabilidad y a un incremento de las energías de activación para la permeación.

Tabla 4.6. Energía de activación para la permeación para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI.

Membranas	E_P (kJ/mol)				
	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
PI100-600	3.7	7.9	15.7	19.0	6.1
PI87.5-600	4.7	8.1	17.7	23.1	6.9
PI75-600	4.9	8.4	20.7	28.8	9.7
PI50-600	6.9	8.8	23.2	31.9	10.0
PI25-600	7.3	9.1	34.1	38.1	10.9

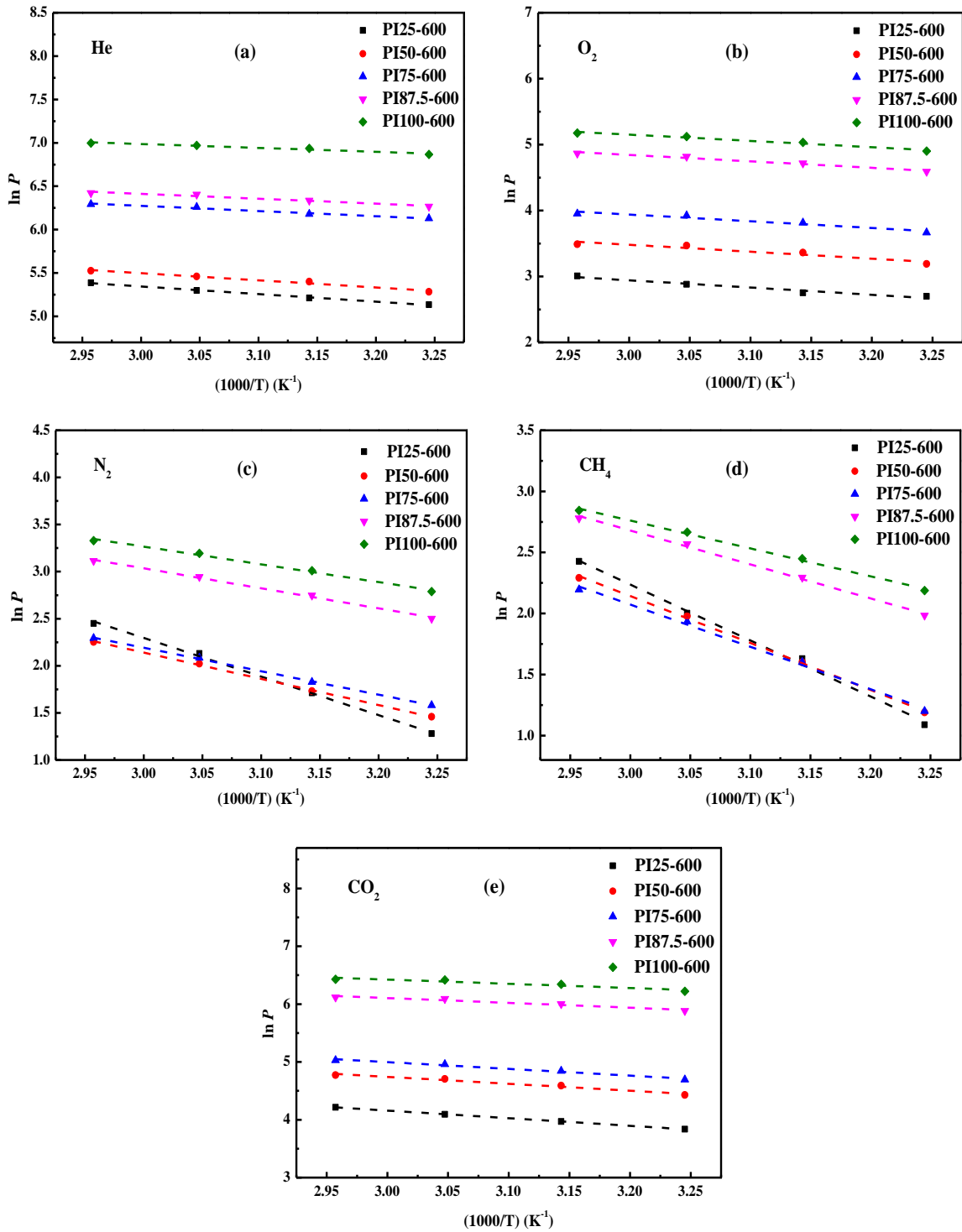


Figura 4.6. Dependencia de P con la temperatura para las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI para (a) He, (b) O_2 , (c) N_2 , (d) CH_4 y (e) CO_2 .

4.5 Dependencia de los coeficientes de difusión con la temperatura

Se calcularon los coeficientes de difusión (D) del O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 en las membranas CMM mediante el método del tiempo de retardo (θ). Al igual que P , la dependencia de los coeficientes de difusión con la temperatura sigue una relación del tipo Arrhenius, según se muestra en la ecuación 1.19.

En la Figura 4.7 se muestra el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de difusión en las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y las mezclas PI/PBI. Se observa que D del gas penetrante incrementa a medida que la temperatura de operación incrementa, siguiendo la ecuación 4.2. La energía de activación para la difusión (E_D) de las membranas CMM, definida como la mínima energía requerida para que el gas penetrante efectúe un salto difusivo desde un sitio en equilibrio hacia otro, se muestra en la Tabla 4.7. Los valores del factor pre-exponencial, D_0 son mostrados en la Tabla C. 2 del apéndice C. Se observa que la energía de activación para la difusión sigue el orden de $CH_4 > N_2 > O_2 > CO_2$, el cual corresponde con el orden de los diámetros cinéticos de los gases estudiados. Se observa además, que para cada gas, E_D incrementa a medida que la concentración de PBI aumenta en las membranas precursoras; concordando estos resultados con el hecho de que E_D depende de la microporosidad de las membranas CMM y del tamaño del penetrante [24]. Como fue analizado en la sección de la dependencia de P con la temperatura, esta microporosidad tiende a reducirse a medida que el PBI incrementa en los sistemas precursores, ocasionando una caída importante de D y un incremento de E_D a partir de la membrana PI75-600, tal y como ocurre con P . Lo anterior es más evidente en los gases de mayor diámetro cinético (ver N_2 y CH_4 en la Figura 4.7), los cuales presentan una mayor dificultad para difundir a través de la microestructura.

Tabla 4.7. Energía de activación para la difusión para los gases O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 en las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI.

Membranas	E_b (kJ/mol)			
	O_2	N_2	CH_4	CO_2
PI100-600	22.4	23.3	25.2	21.2
PI87.5-600	23.1	25.2	27.5	22.6
PI75-600	24.7	27.5	33.5	26.0
PI50-600	25.0	34.4	36.3	28.6
PI25-600	25.8	39.6	42.2	33.0

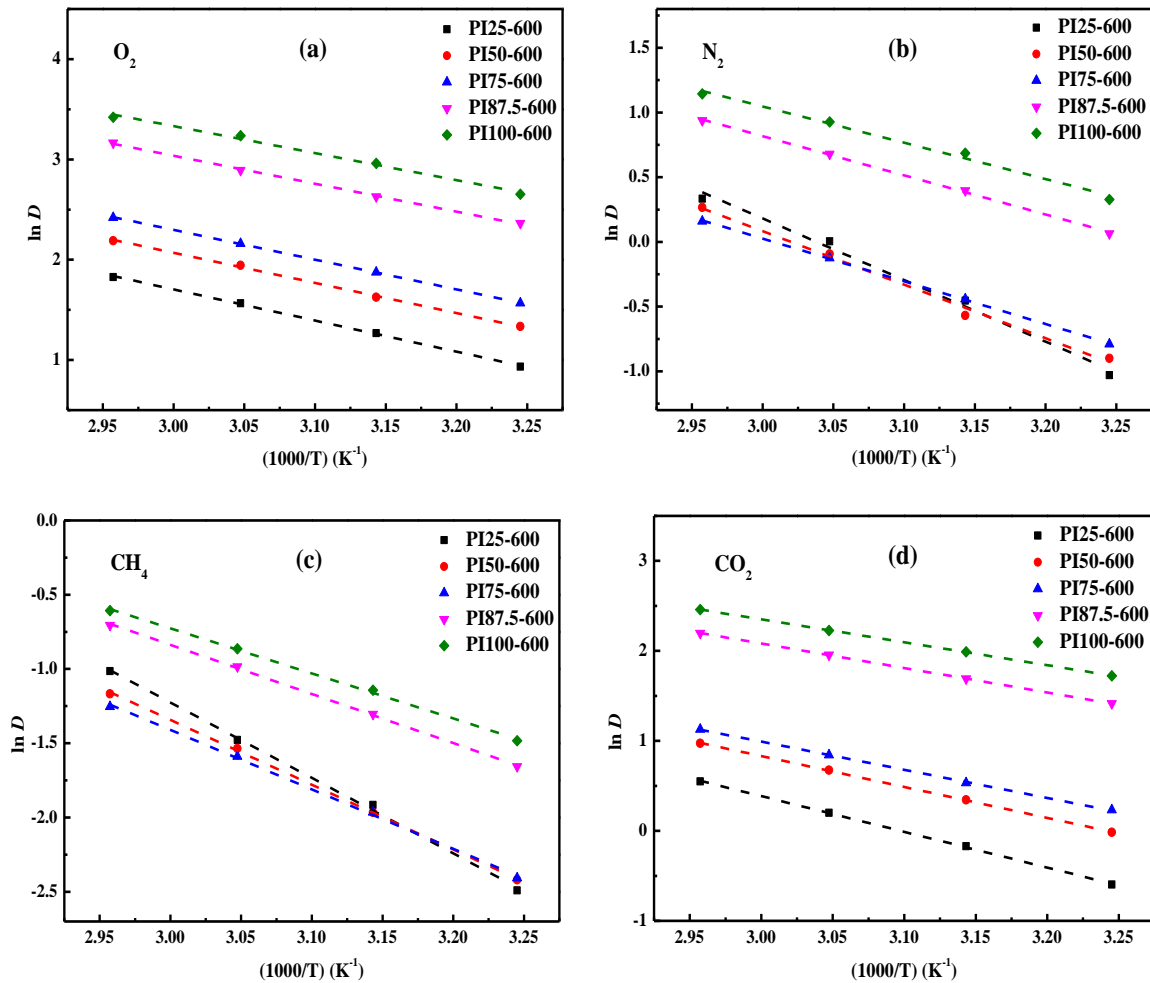


Figura 4.7. Dependencia de D con la temperatura para las membranas CMM derivadas de los precursores PI DPPD-IMM y de las mezclas PI/PBI para (a) O_2 , (b) N_2 , (c) CH_4 y (d) CO_2 .

4.6 Selectividad entrópica y energética en las membranas CMM

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de las selectividades energéticas y entrópicas para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 de las membranas CMM en el intervalo de temperatura de 35–65°C y 2 atm de presión aguas arriba. Los valores fueron calculados a partir de la ecuación 4.3, mediante los datos de energía de activación para la difusión, E_D , (Tabla 4.7) y el factor pre-exponencial, D_0 (apéndice C, Tabla C. 2). Se observa que tanto la selectividad energética así como la selectividad entrópica muestran una clara dependencia con la microestructura de las membranas CMM, la cual en el presente trabajo fue controlada mediante la inclusión de PBI en los materiales poliméricos. En el caso de la selectividad energética de las membranas CMM, esta muestra un fuerte incremento conforme la cantidad de PBI se incrementa en las membranas precursoras, mostrando esto, que a medida que la microestructura se va haciendo más compacta, se requiere una mayor cantidad de energía para que un gas penetrante de diámetro cinético grande efectúe un salto de difusión desde un sitio activo hacia otro, a diferencia de un penetrante de menor tamaño cinético, para el cual la energía requerida es menor. A medida que la microestructura de las membranas CMM se va compactando, esta diferencia de energías requeridas para la difusión es mayor, dando lugar a una mayor selectividad energética.

Por otra parte, la selectividad entrópica de las membranas CMM disminuye a medida que la concentración de PBI se incrementa en los materiales precursores, tal y como ocurre en la selectividad difusiva (ver Tabla 4.4). Fu *et al.* [24] discutieron sobre el significado de la selectividad entrópica para diferentes pares de gases en membranas CMM derivadas de poliimidas basadas en el dianhídrido 6FDA, encontrando que este factor, debe ser mayor que la unidad en las membranas CMM, y esto es fundamental para que sobrepasen el límite máximo de Robeson.

Tabla 4.8. Selectividades energéticas y entrópicas de las membranas CMM para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 en el intervalo de temperatura de 35–65 °C.

Membranas CMM	O_2/N_2	CO_2/CH_4
Selectividad energética		
PI100-600	1.41-1.45	4.20-4.83
PI87.5-600	2.07-2.22	5.70-6.75
PI75-600	2.69-2.96	13.4-17.2
PI50-600	28.2-39.1	15.6-18.5
PI25-600	133-214	26.6-36.6
Selectividad entrópica		
PI100-600	6.98	5.06
PI87.5-600	4.40	3.17
PI75-600	3.56	0.79
PI50-600	0.25	0.54
PI25-600	0.03	0.18

La disminución de la selectividad entrópica es un indicativo de la disminución de la capacidad de las membranas CMM para discriminar moléculas de gases por su tamaño y forma, ocasionando como resultado final, una disminución en la permselectividad. Se observa que para el par de gases O_2/N_2 , la selectividad entrópica es mayor que la unidad en las membranas PI75-600, PI87.5-600 y PI100-600, mientras que para el par de gases CO_2/CH_4 , las membranas PI87.5-600 y PI100-600 son las que presentan selectividades entrópicas mayores a la unidad. Estas altas selectividades entrópicas corresponden con las altas permselectividades observadas para estas membranas, tendiendo como consecuencia que sean específicamente estas membranas CMM las que sobrepasen los límites máximos en los diagramas de Robeson, tal y como se muestra en la Figura 4.8, en la que se muestra la relación de permeabilidad (P)/selectividad (α) para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . Para el par de gases O_2/N_2 , se observa que son las membranas PI75-600, PI87.5-600 y PI100-600 las que muestran un incremento en la relación P/α con respecto a sus materiales precursores, obteniéndose como consecuencia que se ubiquen por arriba del límite máximo del 2008[3], y en el caso de las membranas PI87.5-600 y PI100-600, por arriba del límite máximo del 2015[108]. En el caso del par de gases CO_2/CH_4 , son las membranas PI87.5-

600 y PI100-600 las que sobrepasan el límite máximo, debido al incremento notable de la selectividad, mientras que la permeabilidad tuvo un incremento ligero. De todo lo anterior, es claro que la estructura final de las membranas CMM, en particular la micro y ultramicroporosidad y su distribución son factores importante a controlar para el mejoramiento de sus propiedades de transporte y de separación de gases.

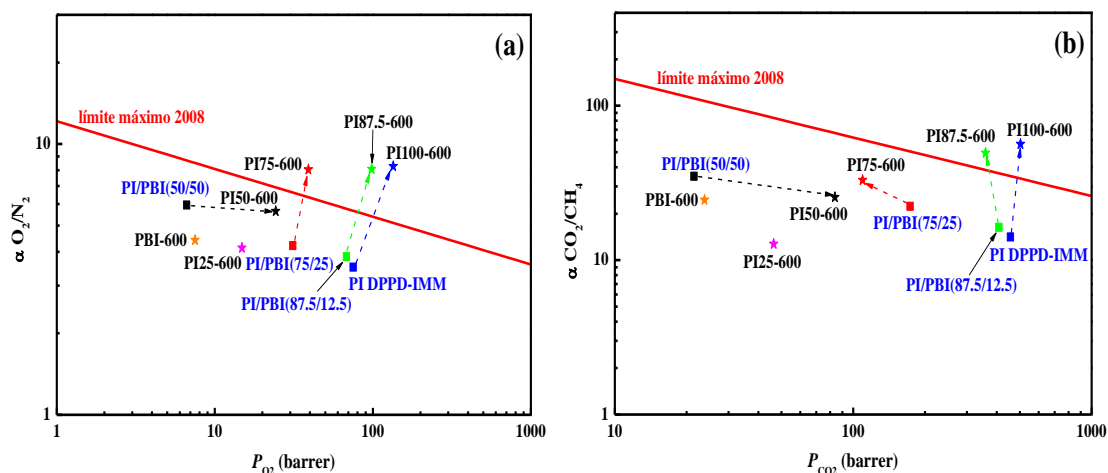


Figura 4.8. Relación permeabilidad/selectividad de las membranas CMM para los pares de gases (a) O_2/N_2 , (b) CO_2/CH_4 a $35^\circ C$ y 2 atm.

CONCLUSIONES

Se prepararon membranas de carbono de mallas moleculares (membranas CMM) a partir de dos polímeros rígidos (poliimida PI DPPD-IMM y polibenzimidazol PBI) y de la mezcla de los mismos a diferentes concentraciones.

A partir del análisis realizado a las membranas poliméricas y a las respectivas membranas CMM se concluye lo siguiente:

- La poliimida PI DPPD-IMM, posee un alto espaciamiento- d (5.4\AA), altos coeficientes de permeabilidad (P) para todos los gases estudiados, así como el orden de los mismos ($P_{CO_2} > P_{He}$ y $P_{CH_4} > P_{N_2}$), confirmando que la membrana PI DPPD-IMM presenta un comportamiento similar al de un polímero con microporosidad intrínseca (PIM).
- La microporosidad intrínseca de la membrana PI DPPD-IMM fue preservada en las mezclas con una concentración ≤ 25 %p/p. Las membranas densas con una concentración de PBI menor al 25 %p/p son atractivas para la separación de gases, debido al incremento de la selectividad entre 10–58 % mientras que la permeabilidad de los gases decrece moderadamente.
- La inclusión de PBI en las mezclas provoca una caída de los coeficientes de permeabilidad para todos los gases estudiados, con respecto a la membrana PI DPPD-IMM, mientras que la selectividad para todos los pares de gases muestra un incremento significativo. Estos cambios en la permeabilidad y en la selectividad están relacionados con el decremento en la FVL , debido a que el PBI induce un mayor empaquetamiento.
- Los modelos de predicción de coeficientes de permeabilidad para mezclas poliméricas evidencian que las mezclas formadas por los polímeros PI DPPD-IMM y PBI son heterogéneas.
- En el caso de las membranas de carbono, la membrana CMM PI100-600 presentó los mayores coeficientes de permeabilidad ($P_{He}=960$ barrer, $P_{CO_2}=503$ barrer y $P_{O_2}=134$ barrer), así como los mayores coeficientes de permselectividad ($\alpha_{O_2/N_2}=8.3$ y $\alpha_{CO_2/CH_4}=56.5$).

- Se observó que la selectividad entrópica de las membranas CMM, la cual es responsable de la alta selectividad a diferentes pares de gases, está relacionada con la composición de los materiales precursores, observándose que la membrana PI100-600 posee los mayores valores de selectividad entrópica ($O_2/N_2=6.98$ y $CO_2/CH_4=5.06$). Esta capacidad de discriminación de las moléculas de gases disminuye a medida que la concentración de PBI aumenta en los materiales precursores, como resultado de la disminución de las dimensiones los microporos y una mayor compactación, lo que disminuye la capacidad de separación de las membranas CMM.
- Las membranas CMM mostraron una disminución en los coeficientes de permeabilidad, en la selectividad ideal, así como en la selectividad por difusión con el incremento de la concentración de PBI en los materiales precursores. Estas caídas en los coeficientes de permeabilidad y selectividades de las membranas CMM son atribuibles a la compactación de la microestructura de las membranas a medida que el PBI se incrementa, haciendo que las membranas CMM derivadas de las mezclas PI/PBI posean propiedades de barrera a la difusión para todos los gases.
- La difusión es el mecanismo de transporte que predomina en las membranas CMM, lo cual fue comprobado al comparar los coeficientes de selectividad por difusión y por solubilidad, observándose que para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 , la selectividad por difusión es mayor que la selectividad por solubilidad hasta en un orden de magnitud.
- La poliimida PI DPPD-IMM demostró ser una excelente candidata para la fabricación de membranas CMM, debido a la membrana CMM derivada de ella (PI100-600) posea altos coeficientes de permeabilidad, así como altos factores de separación.

RECOMENDACIONES

Derivado de los resultados obtenidos en las propiedades de transporte y de separación de gases de las membranas CMM, derivadas de las mezclas de la poliimida PI DPPD-IMM y del polibenzimidazol comercial PBI, se realizan las siguientes recomendaciones:

- Realizar un estudio del efecto de la temperatura final de pirólisis sobre las propiedades de transporte y separación de gases de las membranas CMM, así como su efecto sobre la selectividad entrópica.
- Debido a las propiedades mostradas por la poliimida rígida PI DPPD-IMM para la fabricación de membranas CMM, se recomienda fabricar membranas CMM a partir de diferentes poliimidias basadas en el dianhídrido DPPD y estudiar el efecto de los precursores sobre las propiedades de las membranas CMM.
- De igual forma, un estudio del efecto de las estructuras de anillos anidados sobre las propiedades finales de las membranas CMM es de vital interés, por lo que se recomienda estudiar el efecto de diferentes estructuras de anillos anidados, basadas en una sola diamina, sobre las propiedades de transporte y de separación de gases de las membranas CMM.
- Debido a la fragilidad característica de las membranas CMM sin soporte, se recomienda obtener membranas CMM planas soportadas sobre materiales porosos o con configuración de fibra hueca, lo cual puede incrementar significativamente las propiedades mecánicas de las membranas pirolizadas.

REFERENCIAS

- [1] A. F. Ismail, K. Chandra Khulbe, and T. Matsuura, *Gas separation membranes: polymeric and inorganic*. Suiza: Springer, 2015.
- [2] S. Itamura, M. Yamada, S. Tamura, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure. 1. Polyimides from Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2-exo,5-exo,-6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 3490–3493, 1993.
- [3] L. M. Robeson, "The upper bound revisited," *J. Memb. Sci.*, vol. 320, pp. 390–400, 2008.
- [4] W. F. Yong et al., "Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 407–408, pp. 47–57, 2012.
- [5] X. Mei Wu, Q. Gen Zhang, P. Ju Lin, Y. Qu, A. Mei Zhu, and Q. Lin Liu, "Towards enhanced CO₂ selectivity of the PIM-1 membrane by blending with polyethylene glycol," *J. Memb. Sci.*, vol. 493, pp. 147–155, 2015.
- [6] C. Álvarez, A. E. Lozano, and J. G. de la Campa, "High-productivity gas separation membranes derived from pyromellitic dianhydride and nonlinear diamines," *J. Memb. Sci.*, vol. 501, pp. 191–198, 2016.
- [7] J. L. Santiago-García, C. Álvarez, F. Sánchez, and J. G. de La Campa, "Gas transport properties of new aromatic polyimides based on 3,8-diphenylpyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic dianhydride," *J. Memb. Sci.*, vol. 476, pp. 442–448, 2015.
- [8] Y. Rogan et al., "A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations," *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 2, pp. 4874–4877, 2014.
- [9] W. Qiu, C. C. Chen, L. Xu, L. Cui, D. R. Paul, and W. J. Koros, "Sub- T g cross-linking of a polyimide membrane for enhanced CO₂ plasticization resistance for natural gas separation," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 6046–6056, 2011.
- [10] D. F. Sanders et al., "Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Pure gas permeability and selectivity," *J. Memb. Sci.*, vol. 463, pp. 73–81, 2014.
- [11] a. Bos, I. Pünt, H. Strathmann, and M. Wessling, "Suppression of gas separation membrane plasticization by homogeneous polymer blending," *AIChE J.*, vol. 47, pp. 1088–1093, 2001.
- [12] H. a. Mannan, H. Mukhtar, T. Murugesan, R. Nasir, D. F. Mohshim, and A. Mushtaq, "Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, pp. 1838–1846, 2013.

- [13] G. Kapantaidakis, "Gas permeation through PSF-PI miscible blend membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 110, pp. 239–247, 1996.
- [14] M. E. Rezac, E. T. Sorensen, and H. W. Beckham, "Transport properties of crosslinkable polyimide blends," *J. Memb. Sci.*, vol. 136, pp. 249–259, 1997.
- [15] a. F. Ismail, R. a. Rahim, and W. a. W. a. Rahman, "Characterization of polyethersulfone/Matrimid® 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O₂/N₂ gas separation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, pp. 200–206, 2008.
- [16] T. S. Chung and Z. L. Xu, "Asymmetric hollow fiber membranes prepared from miscible polybenzimidazole and polyetherimide blends," *J. Memb. Sci.*, vol. 147, pp. 35–47, 1998.
- [17] T. S. Chung, W. F. Guo, and Y. Liu, "Enhanced Matrimid membranes for pervaporation by homogenous blends with polybenzimidazole (PBI)," *J. Memb. Sci.*, vol. 271, pp. 221–231, 2006.
- [18] S. S. Hosseini, M. M. Teoh, and T. S. Chung, "Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks," *Polymer*, vol. 49, pp. 1594–1603, 2008.
- [19] G. Kung, L. Y. Jiang, Y. Wang, and T.-S. Chung, "Asymmetric hollow fibers by polyimide and polybenzimidazole blends for toluene/iso-octane separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 360, pp. 303–314, 2010.
- [20] S. C. Kumbharkar, P. B. Karadkar, and U. K. Kharul, "Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture," *J. Memb. Sci.*, vol. 286, pp. 161–169, 2006.
- [21] S. S. Hosseini and T. S. Chung, "Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification," *J. Memb. Sci.*, vol. 328, pp. 174–185, 2009.
- [22] X. Ma, Y. S. Lin, X. Wei, and J. Knief, "Ultrathin carbon molecular sieve membrane for propylene/propane separation," *AIChE J.*, vol. 62, pp. 491–499, 2016.
- [23] W. N. W. Salleh and A. F. Ismail, "Carbon membranes for gas separation processes: Recent progress and future perspective," *J. Membr. Sci. Res.*, vol. 1, pp. 2–15, 2015.
- [24] S. Fu, E. S. Sanders, S. S. Kulkarni, G. B. Wenz, and W. J. Koros, "Temperature dependence of gas transport and sorption in carbon molecular sieve membranes derived from four 6FDA based polyimides: Entropic selectivity evaluation," *Carbon*, vol. 95, pp. 995–1006, 2015.

- [25] P. S. Tin, Y. Xiao, and T. Chung, "Polyimide Carbonized Membranes for Gas Separation: Structural, Composition, and Morphological Control of Precursors," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 35, pp. 285–318, 2006.
- [26] Y. K. Kim, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 243, pp. 9–17, 2004.
- [27] K. M. Steel and W. J. Koros, "An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials," *Carbon*, vol. 43, pp. 1843–1856, 2005.
- [28] J. Koresh and A. Soffer, "Study of Molecular Sieve Carbons Part 1.-Pore Structure, Gradual Pore Opening and Mechanism of Molecular Sieving," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 76, pp. 2457–2471, 1980.
- [29] S. M. Saufi and A. F. Ismail, "Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 42, pp. 241–259, 2004.
- [30] H. B. Park, Y. K. Kim, J. M. Lee, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 229, pp. 117–127, 2004.
- [31] M. Inagaki, N. Ohta, and Y. Hishiyama, "Aromatic polyimides as carbon precursors," *Carbon*, vol. 61, pp. 1–21, 2013.
- [32] X. Ma et al., "Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor," *Carbon*, vol. 62, pp. 88–96, 2013.
- [33] R. J. Swaidan, X. Ma, and I. Pinnau, "Spirobisindane-based polyimide as efficient precursor of thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes for enhanced propylene/propane separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 520, pp. 983–989, 2016.
- [34] O. Salinas, X. Ma, E. Litwiller, and I. Pinnau, "Ethylene/ethane permeation, diffusion and gas sorption properties of carbon molecular sieve membranes derived from the prototype ladder polymer of intrinsic microporosity (PIM-1)," *J. Memb. Sci.*, vol. 504, pp. 133–140, 2016.
- [35] M. Ulbricht, "Advanced functional polymer membranes," *Polymer*, vol. 47, pp. 2217–2262, 2006.
- [36] R. W. Baker and K. Lokhandwala, "Natural gas processing with membranes: An overview," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 2109–2121, 2008.
- [37] R. W. Baker, "Future Directions of Membrane Gas Separation Technology," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 1393–1411, 2002.

- [38] K. A. Lokhandwala et al., "Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment," *J. Memb. Sci.*, vol. 346, pp. 270–279, 2010.
- [39] E. Drioli and L. Giorno, Eds., *Membrane Operations*. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [40] P. J. Williams, "Analysis of factors influencing the performance of CMS membranes for gas separation," Georgia: Georgia Institute of Technology, 2006.
- [41] M. L. Cecopieri-Gómez, J. Palacios-Alquisira, and J. M. Domínguez, "On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 293, pp. 53–65, 2007.
- [42] J. A. Kaduk and J. Faber, "Crystal Structure of Zeolite Y as a Function of Ino Exchange," *Rigaku J.*, vol. 12, pp. 14–34, 1995.
- [43] I. Z. Association, "Zeolite Framework Type," 2016. [Online]. Available: <http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>.
- [44] A. Ismail and L. David, "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 193, pp. 1–18, 2001.
- [45] A. B. Fuertes and T. A. Centeno, "Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 26, pp. 23–26, 1998.
- [46] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications*. U.S.A.: Noyes Publications, 1993.
- [47] G. M. Jenkins and K. Kawamura, *Polymeric carbons – carbon fiber, glass and char*. Inglaterra: Cambridge University Press, 1976.
- [48] V. Ratta, "Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides," Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [49] M. Juan y Seva Martínez, "Poliimidias aromáticas de alta rigidez intrínseca para procesos de separación de gases," Madrid: Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, 2013.
- [50] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [51] G. M. Bower and L. W. Frost, "Aromatic polyimides," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 1, pp. 3135–3150, 1963.
- [52] S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii, and V. V. Korshak, "Some features of the synthesis of polyimides by single-stage high-temperature polycyclization," *Polym. Sci. U.S.S.R.*, vol. 12, pp. 2254–2262, 1970.

- [53] A. Kuznetsov, "One-Pot Polyimide Synthesis in Carboxylic Acid Medium," *High Perform. Polym.*, vol. 12, pp. 445–460, 2000.
- [54] J. Kolařk, "Simultaneous prediction of the modulus, tensile strength and gas permeability of binary polymer blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 34, pp. 585–590, 1998.
- [55] D. R. Paul, "Gas transport in homogeneous multicomponent polymers," *J. Memb. Sci.*, vol. 18, pp. 75–86, 1984.
- [56] L. Robeson, "Polymer blends in membrane transport processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 11859–11865, 2010.
- [57] P. Kofinas, R. E. Cohen, and A. F. Halasa, "Gas permeability of polyethylene/poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers," *Polymer*, vol. 35, pp. 1229–1235, 1994.
- [58] L. M. Robeson, A. Noshay, M. Matzner, and C. N. Merriam, "Physical property characteristics of polysulfone/poly-(dimethylsiloxane) block copolymers," *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 29, pp. 47–62, 1973.
- [59] A. Morisato, H. C. Shen, S. S. Sankar, B. D. Freeman, I. Pinnau, and C. G. Casillas, "Polymer characterization and gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP], poly(1-phenyl-1-propyne) [PPP], and PTMSP/PPP blends," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, pp. 2209–2222, 1996.
- [60] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Ann. Phys.*, vol. 416, pp. 636–664, 1935.
- [61] J. Kolařík, L. Fambri, A. Pegoretti, and A. Penati, "Ternary polymer blends: Prediction of mechanical properties for various phase structures," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 11, pp. 75–81, 2000.
- [62] X. Ning and W. J. Koros, "Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation," *Carbon*, vol. 66, pp. 511–522, 2014.
- [63] K. M. Steel, "*Carbon membranes for challenging gas separations*," Texas: University of Texas at Austin, 2000.
- [64] H. Suda and K. Haraya, "Gas Permeation through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Kapton Polyimide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 3988–3994, 1997.
- [65] W. N. W. Salleh, a. F. Ismail, T. Matsuura, and M. S. Abdullah, "Precursor Selection and Process Conditions in the Preparation of Carbon Membrane for Gas Separation: A Review," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 40, pp. 261–311, 2011.

- [66] J. E. Koresh and A. Sofer, "Molecular Sieve Carbon Permselective Membrane. Part I. Presentation of a New Device for Gas Mixture Separation," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 8, pp. 723–734, Dec. 2006.
- [67] M. Kiyono, P. J. Williams, and W. J. Koros, "Effect of polymer precursors on carbon molecular sieve structure and separation performance properties," *Carbon*, vol. 48, pp. 4432–4441, 2010.
- [68] S. Fu, E. S. Sanders, S. S. Kulkarni, and W. J. Koros, "Carbon molecular sieve membrane structure – property relationships for four novel 6FDA based polyimide precursors," *J. Memb. Sci.*, vol. 487, pp. 60–73, 2015.
- [69] N. B. McKeown, "Polymers of Intrinsic Microporosity," *ISRN Mater. Sci.*, vol. 2012, pp. 1–16, 2012.
- [70] O. Salinas, X. Ma, E. Litwiller, and I. Pinnau, "High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from an intrinsically microporous polyimide," *J. Memb. Sci.*, vol. 500, pp. 115–123, 2016.
- [71] M. Yoshimune, I. Fujiwara, and K. Haraya, "Carbon molecular sieve membranes derived from trimethylsilyl substituted poly(phenylene oxide) for gas separation," *Carbon*, vol. 45, pp. 553–560, 2007.
- [72] P. S. Rao, M. Y. Wey, H. H. Tseng, I. A. Kumar, and T. H. Weng, "A comparison of carbon/nanotube molecular sieve membranes with polymer blend carbon molecular sieve membranes for the gas permeation application," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 113, pp. 499–510, 2008.
- [73] X. Zhang, H. Hu, Y. Zhu, and S. Zhu, "Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly(ethylene glycol)," *J. Memb. Sci.*, vol. 289, pp. 86–91, 2007.
- [74] Y. K. Kim, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: Effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone," *J. Memb. Sci.*, vol. 251, pp. 159–167, 2005.
- [75] S. S. Hosseini, M. Reza, A. Zarringhalam, V. Pirouzfard, W. B. Krantz, and N. R. Tan, "Enhancing the properties and gas separation performance of PBI – polyimides blend carbon molecular sieve membranes via optimization of the pyrolysis process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 122, pp. 278–289, 2014.
- [76] K. M. Steel and W. J. Koros, "Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties," *Carbon*, vol. 41, pp. 253–266, 2003.

- [77] X. Ning, “Carbon molecular sieve membranes for nitrogen/methane separation,” Georgia: Georgia Institute of Technology, 2014.
- [78] V. C. Geiszler and W. J. Koros, “Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 2999–3003, 1996.
- [79] M. B. Rao and S. Sircar, “Nanoporous carbon membrane for gas separation,” *Gas Sep. Purif.*, vol. 7, pp. 279–284, 1993.
- [80] M.-B. Hägg, J. A. Lie, and A. Lindbråthen, “Carbon molecular sieve membranes: a promising alternative for selected industrial applications,” *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 984, pp. 329–345, 2003.
- [81] M. B. Rao and S. Sircar, “Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow,” *J. Memb. Sci.*, vol. 85, pp. 253–264, 1993.
- [82] A. Morisato et al., “Gas separation properties of aromatic polyamides containing hexafluoroisopropylidene groups,” *J. Memb. Sci.*, vol. 104, pp. 231–241, 1995.
- [83] W. M. Lee, “Selection of barrier materials from molecular structure,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 20, pp. 65–69, 1980.
- [84] C. Carrera-Figueiras and M. Aguilar-Vega, “Gas permeability and selectivity of hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, pp. 2625–2638, 2005.
- [85] J. Vaughn and W. J. Koros, “Effect of the Amide Bond Diamine Structure on the CO₂, H₂S, and CH₄ Transport Properties of a Series of Novel 6FDA-Based Polyamide – Imides for Natural Gas Purification,” *Macromolecules*, vol. 45, pp. 7036–7049, 2012.
- [86] A. Singh and W. J. Koros, “Significance of Entropic Selectivity for Advanced Gas Separation Membranes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1231–1234, 1996.
- [87] M. I. Loría-Bastarrachea and M. Aguilar-Vega, “Synthesis and gas transport properties of rigid block copolyaramides,” *J. Memb. Sci.*, vol. 369, pp. 40–48, 2011.
- [88] Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, and T. Tamari, “Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I,” *J. Memb. Sci.*, vol. 111, pp. 169–182, 1996.
- [89] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Holanda: Elsevier, 2009.
- [90] Y. H. Zhao, M. H. Abraham, and A. M. Zissimos, “Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds,” *J. Org. Chem.*, vol. 68, pp. 7368–7373, 2003.

- [91] M. I. Loría-Bastarrachea and M. Aguilar-Vega, "Synthesis and Gas Transport Properties of Polyesters and a Copolyester Obtained from 4, 4'-(9-Fluorenylidene)Bisphenol and 4,4'-(1-Phenylethylidene)Bisphenol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 12060–12066, 2010.
- [92] W. F. Yong, F. Y. Li, T.-S. Chung, and Y. W. Tong, "Highly permeable chemically modified PIM-1/Matrimid membranes for green hydrogen purification," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 13914–13925, 2013.
- [93] L. Wang, P. Chang, and C.-L. Cheng, "Structural effects of pendant groups on thermal and electrical properties of polyimides," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, pp. 4672–4678, 2006.
- [94] M. Kulkarni, R. Potrekar, R. A. Kulkarni, and S. P. Vernekar, "Synthesis and characterization of novel polybenzimidazoles bearing pendant phenoxyamine groups," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 5776–5793, 2008.
- [95] W. F. Yong, Z. K. Lee, T. S. Chung, M. Weber, C. Staudt, and C. Maletzko, "Blends of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Partially Sulfonated Polyphenylenesulfone for Gas Separation," *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 1953–1962, 2016.
- [96] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, pp. 415–434, 2000.
- [97] H. Lin and B. D. Freeman, "Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures," *J. Mol. Struct.*, vol. 739, pp. 57–74, 2005.
- [98] C. Bas, R. Mercier, C. Dauwe, and N. D. Alb erola, "Microstructural parameters controlling gas permeability and permselectivity in polyimide membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 349, pp. 25–34, 2010.
- [99] M. I. Loría-Bastarrachea and M. Aguilar-Vega, "Membranes from rigid block hexafluoro copolyaramides: Effect of block lengths on gas permeation and ideal separation factors," *J. Memb. Sci.*, vol. 443, pp. 36–44, 2013.
- [100] L. M. Robeson, Z. P. Smith, B. D. Freeman, and D. R. Paul, "Contributions of diffusion and solubility selectivity to the upper bound analysis for glassy gas separation membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 453, pp. 71–83, 2014.
- [101] L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 62, pp. 165–185, 1991.
- [102] S. A. G lm s and L. Yilmaz, "Effect of temperature and membrane preparation parameters on gas permeation properties of polymethacrylates," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, pp. 3025–3033, 2007.

- [103] C. A. Scholes, J. Jin, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, "Competitive permeation of gas and water vapour in high free volume polymeric membranes," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 53, pp. 719–728, 2015.
- [104] H. B. Park, Y. Suh, and Y. M. Lee, "Novel Pyrolytic Carbon Membranes Containing Silica: Preparation and Characterization," *Chemistry Mater.*, vol. 14, pp. 3034–3046, 2002.
- [105] Y. J. Fu et al., "Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation," *Carbon*, vol. 113, pp. 10–17, 2017.
- [106] M. Rungta, L. Xu, and W. J. Koros, "Structure – performance characterization for carbon molecular sieve membranes using molecular scale gas probes," *Carbon*, vol. 85, pp. 429–442, 2015.
- [107] S. Fu et al., "Effects of pyrolysis conditions on gas separation properties of 6FDA/DETDA:DABA(3:2) derived carbon molecular sieve membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 520, pp. 699–711, 2016.
- [108] R. Swaidan, B. Ghanem, and I. Pinnau, "Fine-Tuned Intrinsically Ultramicroporous Polymers Redefine the Permeability/Selectivity Upper Bounds of Membrane-Based Air and Hydrogen Separations," *ACS Macro Lett.*, vol. 4, pp. 947–951, 2015.
- [109] H. Li, B. D. Freeman, and O. M. Ekiner, "Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers," *J. Memb. Sci.*, vol. 369, pp. 49–58, 2011.
- [110] G. H. Fredrickson and E. Helfand, "Dual-mode transport of penetrants in glassy polymers," *Macromolecules*, vol. 18, pp. 2201–2207, 1985.

APÉNDICE A

DIAGRAMA ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS PI DPPD-IMM, PBI Y DE LAS MEZCLAS PI/PBI

La figura A.1 muestra los diagramas esfuerzo-deformación para las membranas densas de los polímeros PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI. Se reporta una curva representativa de cada membrana.

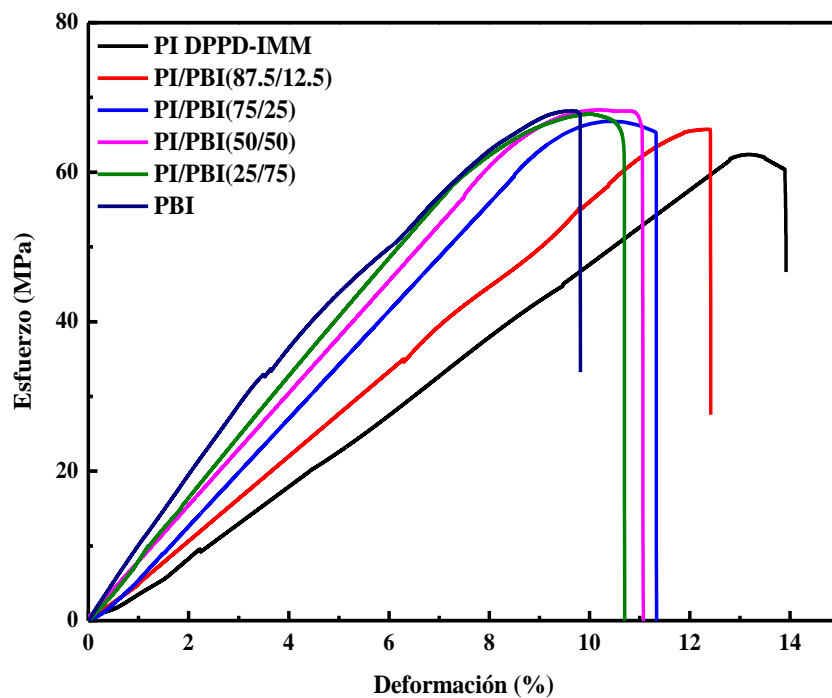


Figura A. 1. Diagrama de esfuerzo-deformación de los polímeros PI DPPD-IMM, PBI y de las mezclas PI/PBI.

APÉNDICE B

EFFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LOS COEFICIENTES DE PERMEABILIDAD

En la Figura B.1 se muestra la dependencia de los coeficientes de permeabilidad con la presión de la línea aguas arriba. Se observa que en el intervalo de presión estudiado, ninguna de las membranas muestra un fenómeno de plastificación inducida por el gas, el cual es observado cuando los coeficientes de permeabilidad incrementan a medida que la presión aguas arriba incrementa. Típicamente, este fenómeno está relacionado con el CO₂ debido a que es el gas más condensable (más soluble) en la membrana, lo cual provoca que se incremente la distancia entre las cadenas del polímero, resultando en un incremento de los coeficientes de difusión y de solubilidad [109, 110] y por ende en los coeficientes de permeabilidad.

La membrana PI DPPD-IMM mostro una ligera disminución de los coeficientes de permeabilidad (P) para todos los gases conforme la presión aguas arriba se incrementó. Esta caída en P es una consecuencia de la caída drástica de los coeficientes de solubilidad (S) a medida que la presión aguas arriba es mayor, lo cual no alcanza a ser compensado por el incremento de los coeficientes de difusión (D). Esta caída drástica de S con el incremento de la presión aguas arriba puede ser explicada por el modelo de solubilidad de modo dual [110]. Este comportamiento ha sido reportado previamente en membranas obtenidas a partir de polímeros vítreos [84, 86]. En el caso de las membranas obtenidas a partir de la mezcla PI/PBI, se observó que a bajas concentraciones de PBI (12.5 %p/p), los coeficientes de permeabilidad tienen un comportamiento similar al mostrado por la poliimida pura; indicativo de que la estructura y propiedades de la poliimida PI DPPD-IMM dominan las propiedades de transporte en esta relación. Este fenómeno tiende a reducirse a medida que la concentración de PBI incrementa en el sistema, hasta que cuando los polímeros están en una relación 1:1, los coeficientes de permeabilidad para todos los gases no son afectados por la presión aguas arriba.

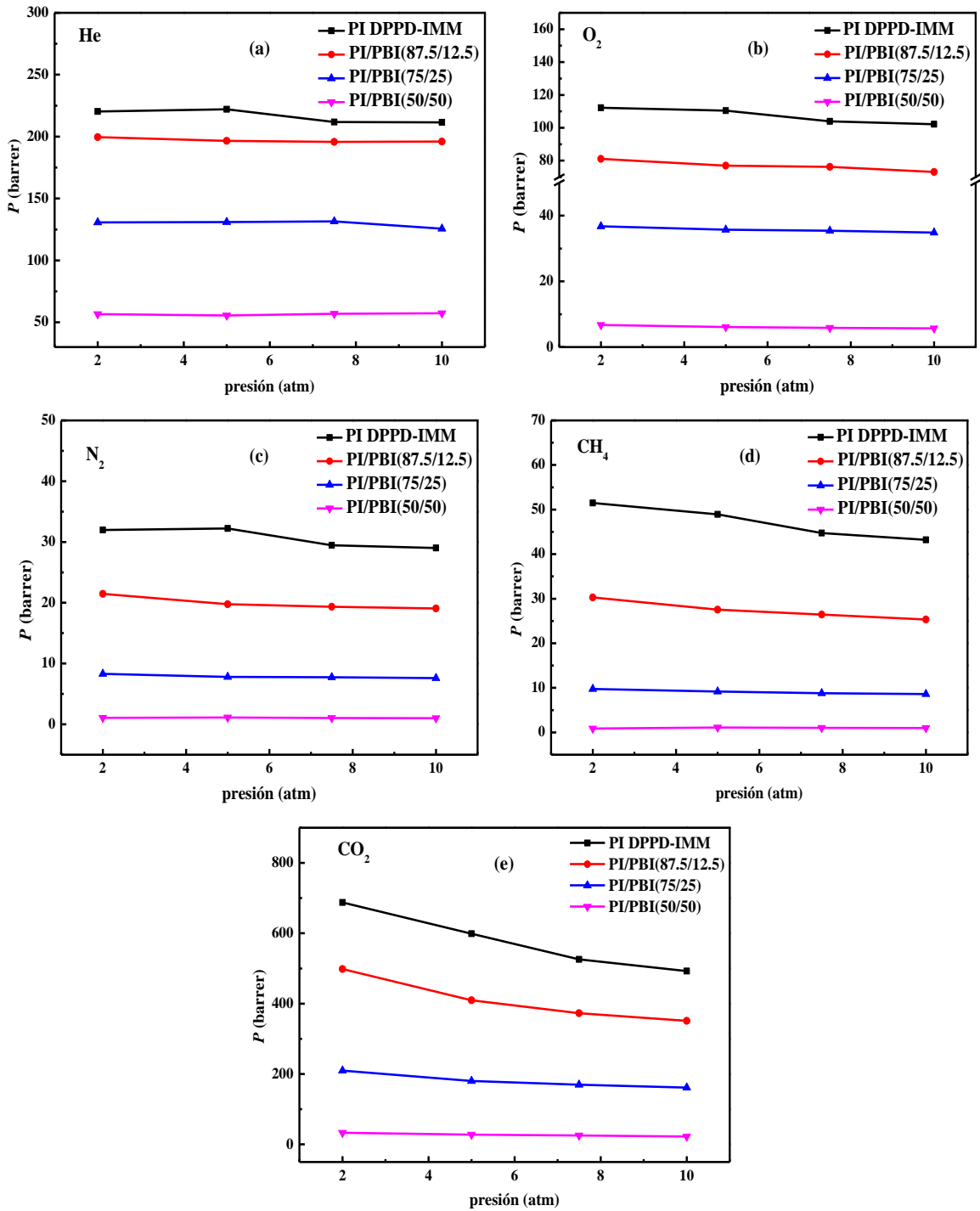


Figura B. 1. Efecto de la presión de alimentación sobre los coeficientes de permeabilidad de los gases (a) He, (b) O₂, (c) N₂, (d) CH₄ y (e) CO₂.

APÉNDICE C
FACTORES PRE-EXPONENCIALES DE LAS ECUACIONES DE TIPO
ARRHENIUS

Tabla C. 1. Factores pre-exponenciales de permeación para los gases O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en las membranas CMM.

Membranas CMM	<i>P₀</i> (barrer)				
	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
PI100-600	4.2x10 ³	3.0x10 ³	7.5x10 ³	1.5x10 ⁴	5.5x10 ³
PI87.5-600	3.3x10 ³	2.4x10 ³	1.2x10 ⁴	6.1x10 ⁴	5.5x10 ³
PI75-600	3.2x10 ³	1.1x10 ³	1.6x10 ⁴	2.6x10 ⁵	4.9x10 ³
PI50-600	2.9x10 ³	7.7x10 ²	3.6x10 ⁴	7.0x10 ⁵	4.2x10 ³
PI25-600	2.9x10 ³	5.1x10 ²	2.2x10 ⁶	8.6x10 ⁵	3.3x10 ³

Tabla C. 2. Factores pre-exponenciales de difusión para los gases O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en las membranas CMM.

Membranas CMM	<i>D₀</i> (cm ² /seg)			
	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
PI100-600	8.99x10 ⁴	1.29x10 ⁴	4.36x10 ³	2.21x10 ⁴
PI87.5-600	8.73x10 ⁴	1.99x10 ⁴	8.91x10 ³	2.82x10 ⁴
PI75-600	7.32x10 ⁴	2.06x10 ⁴	3.99x10 ⁴	3.17x10 ⁴
PI50-600	6.53x10 ⁴	2.65x10 ⁵	1.27x10 ⁵	6.91x10 ⁴
PI25-600	6.09x10 ⁴	1.90x10 ⁶	1.22x10 ⁶	2.19x10 ⁵