

INCREMENTO DE LA SELECTIVIDAD Y LA PERMEABILIDAD DE CO₂/ CH₄ EN MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA CON NANOPARTÍCULAS DE ALÚMINA DE SUPERFICIE FUNCIONALIZADA

L. Fernández¹, M. Sánchez¹, G. Pérez¹, A. Tena^{2,4}, L. Palacio^{2,4}, A.E. Lozano^{3,4},
A. Hernández^{2,4} and P. Prádanos^{2,4}

¹ Dpto de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 - 8300, Neuquén, Argentina

² Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid, Real de Burgos s/n, 47071 Valladolid, España.

³ Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

⁴ Surface and Porous Materials (SMAP), UA-CSIC-UVA, R&D Building, Belen s/n, Campus Miguel Delibes. 47071 Valladolid, España.

Sinopsis

El proceso de endulzamiento de gas utilizando la tecnología de membranas es rentable cuando la permselectividad es alta y la pérdida de presión de la corriente con valor económico es mínima. En la actualidad se utilizan membranas poliméricas para llevar a cabo la separación de gases ácidos. No obstante, existen muchas vías abiertas para aumentar las propiedades de las mismas. Una de ellas son las membranas mixtas: una matriz polimérica en la cual se introducen micro- o nano-partículas inorgánicas. Sin embargo, uno de los problemas de este tipo de membranas es la compatibilidad entre los dos materiales. En este trabajo el polímero empleado es una poliimida aromática, 6FDA-6FpDA con alto volumen libre. Con el objeto de analizar la compatibilidad se ha modificado la naturaleza química de la superficie de partículas de γ -alúmina de 50 nm.

Las membranas se han fabricado añadiendo un 1% de partículas de γ -alúmina: en estado puro, recubiertas con una red de silanos o con Polivinilpirrolidona (PVP). En este trabajo se analizan las propiedades permselectivas de la membrana polimérica pura y tres mixtas en la separación del sistema binario CO₂/CH₄, demostrándose la superioridad de las mixtas en cuanto a permeabilidad y selectividad.

Las membranas mixtas constituidas por nanopartículas de γ -alúmina puras y recubiertas con PVP tienen un comportamiento similar, mejorando en forma pronunciada la permeabilidad y en menor extensión la selectividad cuando se las compara con las membranas poliméricas.

Por otro lado, es notorio el impacto en el aumento de la selectividad y en menor extensión en la permeabilidad en las membranas mixtas constituidas por nanopartículas de γ -alúmina recubiertas con silanos. Estos comportamientos pueden ser interpretados en términos de modificación del volumen libre del polímero y de la interacción de grupos ácido-base de la partícula con el gas permeante.

1.- Introducción

Las membranas para separación de gases son utilizadas para recuperar H₂, separación de componentes del aire y procesamiento del gas natural. El éxito del sistema de membranas en dichas aplicaciones se basa en la simplicidad de su operación, su carácter modular y su bajo consumo energético. Es conocido que el tercer y quinto producto químico producido mundialmente son O₂ y N₂ respectivamente. La mayoría de ambos gases son producidos por destilación criogénica de aire. En el presente, el mercado de oxígeno gaseoso está dominado por destilación (pureza 99.999%), y por el proceso alternado de adsorción-vacío (pureza 95%). Las membranas actuales no son capaces

de producir económicamente purezas comparables, y solo existe un número limitado de aplicaciones que utiliza O_2 de baja pureza (25-50%) producido por procesos con membranas poliméricas, Puri (1996). En el caso de N_2 existen muchas aplicaciones industriales y comerciales que no requieren una pureza elevada, en los que las membranas son idealmente útiles y competitivas económicamente (pureza 99.5%), Prasad y col. (1994). Se estima que las membranas de tipo poliméricas producen el 30% de todo el N_2 gaseoso, y continuarán ocupando una posición fuerte en este campo. Sin embargo, ellas se han estancado desde 1991 en relación a sus propiedades de transporte, Robeson (1991). Otro sistema gaseoso interesante relacionado con la aplicación de las membranas de matriz mixta es la eliminación de SH_2 y CO_2 del gas natural (CH_4). Esta operación es de suma importancia, ya que la presencia de estos componentes puede corroer los tubos de líneas y reducir el contenido energético del gas. Alrededor del 40% de aproximadamente 54 trillones de pie cúbicos normales de las reservas del gas natural no están siendo utilizados debido al alto costo de tratamiento.

En particular en el tratamiento de gas, la alimentación proviene de pozos gasíferos o con gas asociado en un rango de presiones comprendido entre 20-70 bar y composiciones de CO_2 entre 5-50 %. Además en plantas criogénicas produce la niebla carbónica, solidificando en los puntos más fríos del proceso debido a su baja solubilidad en hidrocarburos livianos.

El endulzamiento de gas consiste en disminuir la concentración de los gases ácidos (CO_2 , SH_2) hasta un valor especificado para el transporte, normalmente de 2 % molar. Si bien existen varias tecnologías para lograr esta especificación (solventes químicos, físicos etc) los sistemas de membranas que en principio constituían procesos híbridos con los contactores de aminas actualmente se están implementando como único proceso para el endulzado del gas. Las plantas de aminas requieren de mucha energía aún para bajas concentraciones del gas ácido en la alimentación, debido a la necesidad de regenerar el agente de separación en el stripper. Este proceso es utilizado para concentraciones de CO_2 entre el 5 al 10 %, Wissen y col. (2005). Para mayores concentraciones los procesos con membranas resultan muy competitivos por lo que varios tipos de materiales están siendo investigados, ya sean orgánicos e inorgánicos. La selección del tipo de material se basa en diversos factores, tales como estabilidad mecánica y térmica, reproducibilidad en la fabricación, tolerancia a contaminantes, permeación, selectividad y costos. El material más común utilizado es acetato de celulosa, aunque presenta baja selectividad para la separación CO_2/CH_4 (12-15) en las condiciones de operación del tratamiento del gas natural, Sebastián y col. (2007).

Las poliimidas han recibido mucha atención como material base para fabricar membranas en las dos últimas décadas debido a su sorprendente selectividad para la mezcla de nuestro interés, excelente resistencia química y mecánica, Cecopieri-Gómez y col (2007).

Robeson (1991) establece una correlación para el factor de separación versus la permeabilidad para membranas poliméricas para diferentes pares de gases, brindando un límite superior para dicha relación. Para las poliimidas se alcanzan los máximos valores de selectividad comprendidos entre 16 y 64, Sebastián y col. (2007). Sin embargo, en la actualidad la fabricación de membranas mixtas brinda nuevas oportunidades para mejorar parámetros de permoselectividad durante la separación.

En este trabajo se sintetizan membranas mixtas constituidas por una matriz polimérica de una poliimida aromática (6FDA-6FpDA) en la cual se introducen nanopartículas de γ -alúmina de 50 nm. Debido a que una de las desventajas de este tipo de materiales compuestos es la incompatibilidad entre los diferentes materiales (matriz orgánica y nanopartícula inorgánica), las nanopartículas han sido modificadas por enlace químico de dos tipos de materiales, con una red de silanos y con polivinilpirrolidona, L. Fernández y col. (2006). Se han fabricado tres tipos de

membranas mixtas y se han estudiado las propiedades de separación de la mezcla CO_2/CH_4 , frente a las de la membrana polimérica pura.

2.- Desarrollo

2.1 Experimental

2.1.1. Preparación del Polímero

En este trabajo se ha empleado un polímero con gran volumen libre (6FDA-6FpDA) perteneciente a la familia poliimidas fluoradas. En la Figura 1 podemos ver el esquema de la estructura química de su unidad repetitiva. Como pasa con la mayor parte de los polímeros que poseen este tipo de estructuras presenta buenas propiedades permselectivas, Van Krevelen (1990). Como el resto de las poliimidas fluoradas tiene también excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Estas características se consiguen por la presencia de grupos fluorados que dificultan la rotación de la cadena polimérica. La estructura esquelética rígida, dificulta el movimiento de las cadenas y hace que el polímero sea estable a lo largo del tiempo. Una consecuencia de esta estructura es su resistencia a la plastificación, Nagel y col. (2002). Su temperatura de transición vítrea oscila entre 303 y 309°C dependiendo del disolvente usado en la preparación de la muestra, Recio et al. 2007.

La poliimida se sintetizó en dos etapas. Primero se realizó la reacción de policondensación a baja temperatura entre el dianhídrido y la diamina aromática correspondiente. El ácido poliámico resultante de esta reacción se ciclodeshidrató para dar 6FDA6FpDA mediante una mezcla anhídrido acético/piridina, Khulbe y col. (1997) y Wang y col. (2005). Utilizando las condiciones de reacción apropiadas se obtuvo polímero con tamaño molecular medio, que posee una viscosidad intrínseca de 0,62 dL/g.

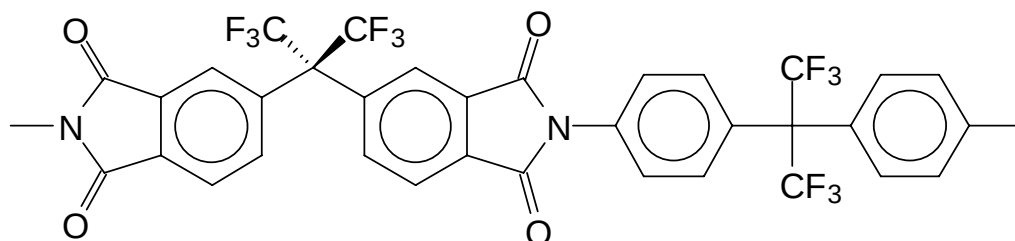


Figura 1: Estructura química de la unidad repetitiva del 6FDA6FpDA

2.1.2. Preparación y caracterización de las Partículas

Para la fabricación de las Membranas Compuestas de Matriz Mixta (MCM) el polímero se ha mezclado con tres tipos de partículas:

- Partículas de γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): comerciales
- Partículas silanizadas: partículas de γ -alúmina cubiertas con silanos
- Partículas con PVP: partículas silanizadas cubiertas de PVP.

En la Figura 2 se presenta un esquema de la constitución de estas partículas.

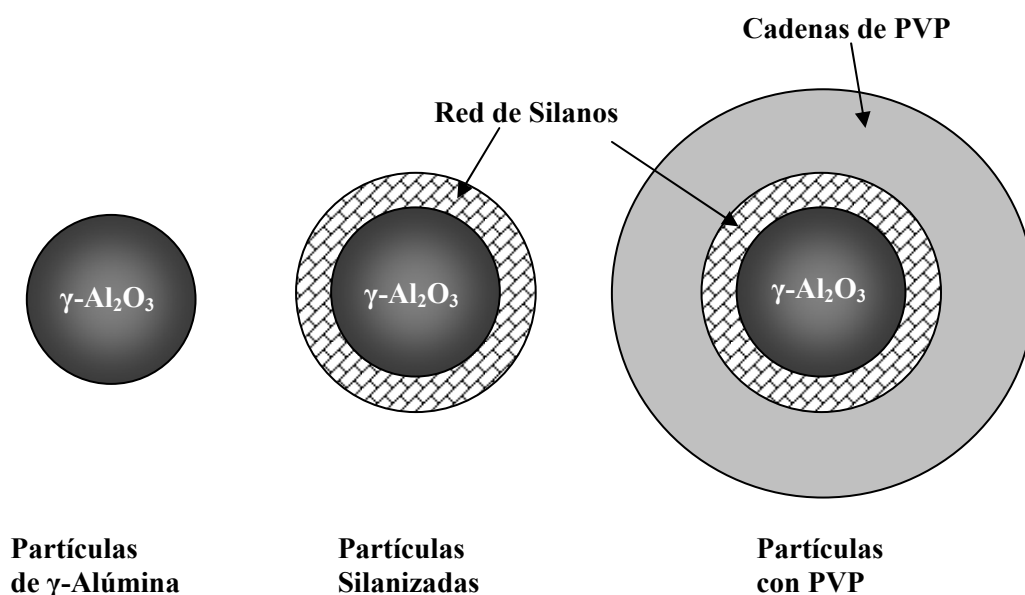


Figura 2: Esquema de la estructura de las partículas empleadas como relleno para las MCM.

Las nanopartículas de γ -alúmina han sido suministradas por Sigma (CAS 1344-28-1) y se caracterizan por ser no porosas y de tamaño nominal entre 45-50 nm.

Las nanopartículas silanizadas se obtuvieron haciéndolas reaccionar con una disolución de VTMS (viniltrimetoxisilano) (Fluka, 95095) al 10% (v/v) en xileno (Fluka, 95690) manteniendo la reacción a 130°C con agitación durante 5 horas. Los grupos $-\text{OH}$ presentes en la alúmina (Figura 3-a) reaccionan con el Silicio perdiendo una molécula de metanol, de esta forma se obtiene una estructura como la presentada en la Figura 3-b, Yoshida y col. (2001).

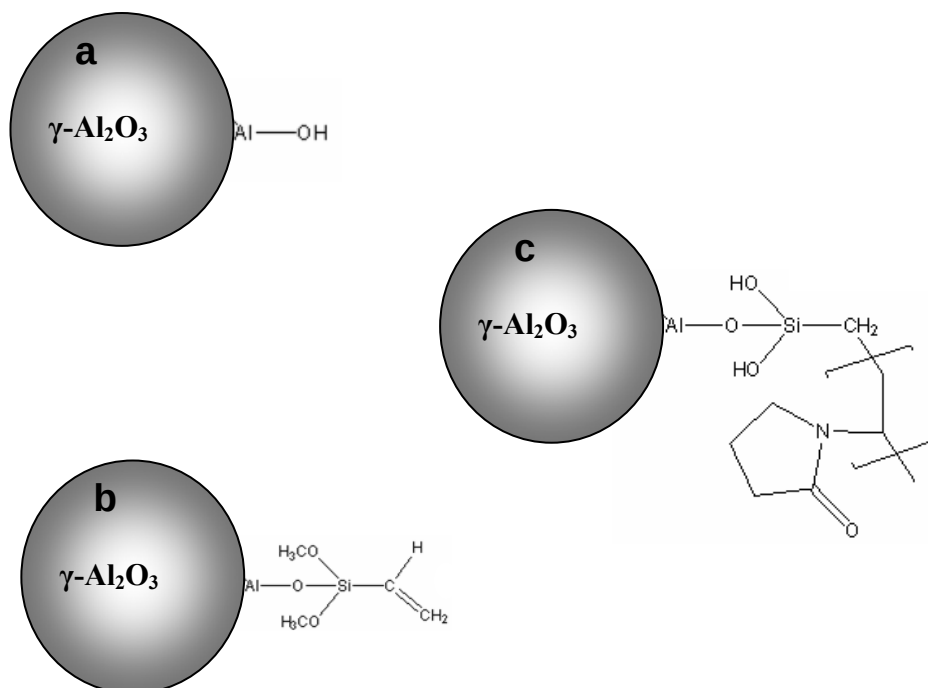


Figura 3: Estructura química activa en la superficie de las partículas: a) γ -alúmina, b) partículas silanizadas c) partículas con PVP

Para la obtención de las partículas cubiertas con PVP, primero es necesario hidrolizar los grupos metoxi unidos al silicio para reducir el impedimento estérico y permitir el acceso de la siguiente reacción al grupo vinilo. La hidrólisis se llevó a cabo manteniendo el sistema en agitación a pH=9,75 con una disolución de NaOH durante tres días. El segundo paso consiste en la reacción de polimerización sobre el grupo vinilo por radicales libres en medio acuoso usando 1-vinil-2-Pirrolidona (Fluka, 95060), Fernández et al, (2008). En la Figura 3-c, se presenta la estructura química de las cadenas de PVP injertadas a la alúmina mediante la molécula de silano como sitio de anclaje.

Un análisis termogravimétrico (TGA) con un aparato comercial (Termal Análisis TA-Q500) ha permitido determinar el rendimiento de cada una de las reacciones mencionadas. El área superficial ha sido determinada a partir de medidas de isothermas de adsorción de Nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) con un Omnisorp 100 CX de Coulter. Utilizando la densidad del material que forma cada una de las capas y suponiendo geometría esférica se ha calculado el tamaño de partícula (d_p). Los valores de tamaño obtenidos se presentan en la Tabla I. Vemos que el tamaño de las partículas de alúmina es próximo al dado por el fabricante. El recubrimiento con silano produce un pequeño incremento en el tamaño de la partícula, ya que se adicionan moléculas relativamente pequeñas. No obstante las largas cadenas de PVP unidas a las partículas con posible distribución radial provocan un incremento significativo en el tamaño, Fernández y col. (2006).

Tabla I: Resultados de tamaño de partículas

Tratamiento	d_p (nm)
Partículas de Alúmina	39.72
Silanizadas	51.20
Cubiertas con PVP	177.4

2.1.3. Preparación de las Membranas

Una parte importante del éxito en la obtención de MCMM con las partículas uniformemente distribuidas es seleccionar un disolvente que disuelva bien al polímero y consiga una distribución estable para las partículas. Después de diversas pruebas se seleccionó el tetrahidrofurano (THF). La membrana se preparó mezclando una disolución de 6FDA-6FpDA con THF al 15% p/v con una suspensión estable de las partículas en THF al 2%. La disolución de polímero se prepara con agitación vigorosa y se filtra para eliminar las posibles impurezas con filtro de tamaño 1 μ m (Titan, PTFE). Para conseguir estabilizar la suspensión la mezcla de partículas con THF se agita y se somete a ultrasonidos.

Las membranas se obtuvieron extendiendo la mezcla sobre una placa de vidrio nivelada. El espesor final de la película depende de la viscosidad de la mezcla y por tanto de las concentraciones de polímero. En estas condiciones se obtienen película con espesores 20 y 30 μ m. Estos espesores resultan apropiados para este tipo de determinaciones, ya que dan flujos suficientemente altos para que se puedan detectar con precisión y su resistencia mecánica es suficiente para las condiciones de medida.

La extensión de la disolución se hace a temperatura ambiente y en condiciones de baja humedad para evitar la formación de burbujas y los procesos de inversión de fase. Posteriormente se eleva la temperatura de la placa a 60 °C y se mantiene durante 12 horas. Seguidamente se eleva a 80°C durante 1 hora para eliminar la mayor parte del disolvente libre. Las películas se despegan de

la placa de vidrio introduciéndolas en agua destilada y se introducen en estufa de vacío durante 24 horas a 180°C para la completa eliminación del disolvente y la posible captura de humedad u otros gases condensables o absorbidos en el seno de la matriz.

Las membranas se han preparado con una proporción aproximada del 12% en peso de partículas en polímero, y se han denominado: 6F6F a la que constituida por polímero puro, 6F6F+Part Al_2O_3 , 6F6F+Part Silaniz y 6F6F+PVP a la que contiene un 12% de partículas de alúmina, partículas silanizadas y partículas cubiertas de PVP respectivamente.

2.1.4. Medida de la Permeabilidad

La permeabilidad (P) de los gases CO_2 y CH_4 se ha determinado con un permeador de volumen constante basado en el método “time lag”, Daynes (1920). El sistema consiste en una zona de alta presión en la que se introduce un gas a la presión de trabajo, y está separada por la membrana de una zona de baja presión. La zona de baja presión, con volumen constante, está inicialmente a vacío y tiene un transductor que permite seguir la evolución de la presión en función del tiempo. Evidentemente, la variación de la presión en la zona de baja será proporcional al flujo de gas a través de la membrana. En la Figura 4 se muestra un esquema de este dispositivo. Las medidas se han realizado a 3 bar y a 30°C, Marchese y col. (2006), Recio et al. (2008). En la Figura 5 se puede ver una imagen real de la parte termostataada.

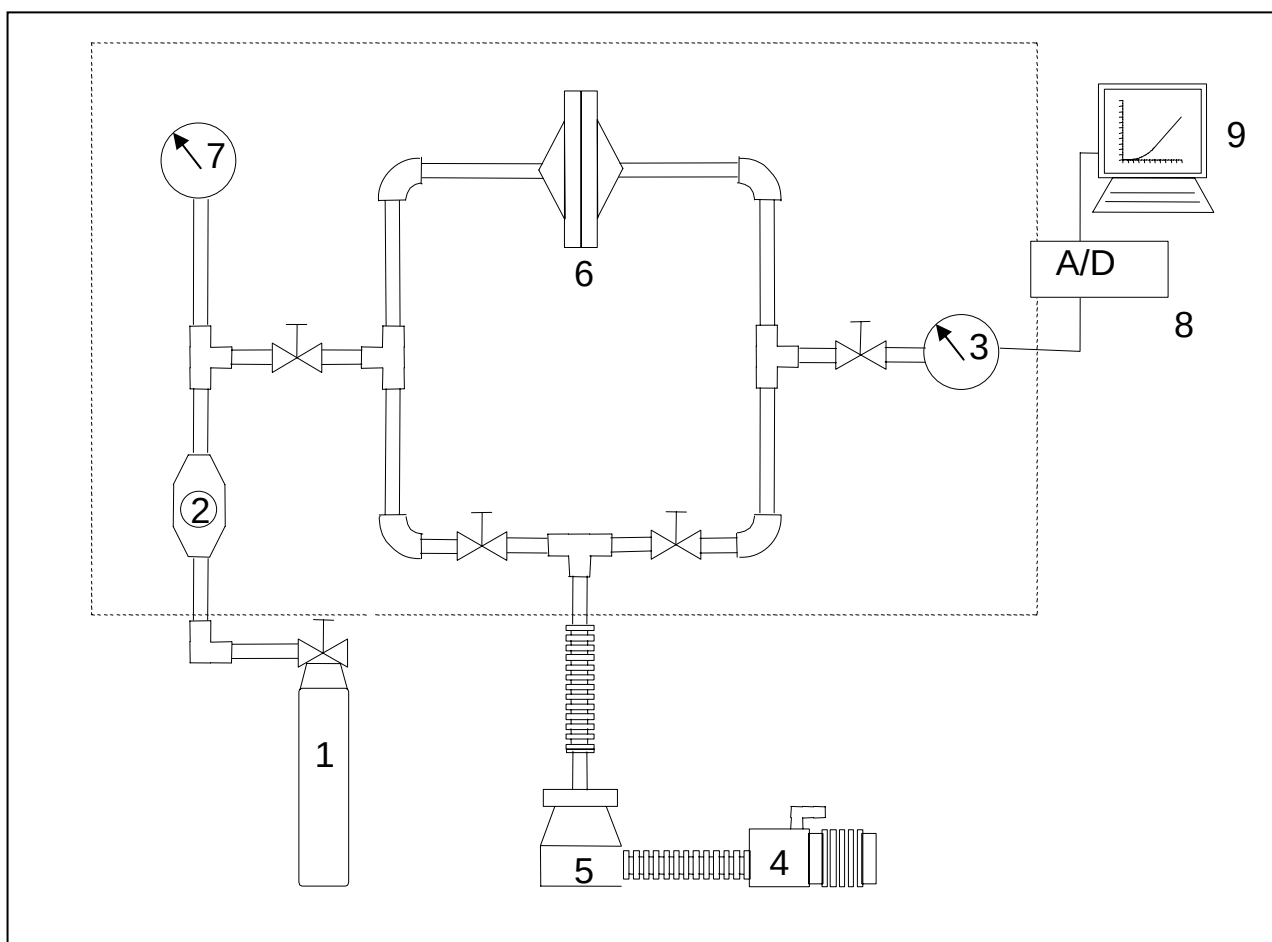


Figura 4: Diagrama de flujo del equipo de permeación: 1. Botella de gas, 2. Cilindro de almacenamiento, 3. Transductor de Baja Presión, 4. Bomba de Aceite Rotatoria de Vacío, 5. Bomba de Vacío Turbo-molecular, 6. Celda de permeación 7. Transductor de Alta Presión, 8. Convertidor Analógico Digital, 9. Sistema de Adquisición de Datos.

La representación de la presión de baja en función del tiempo da resultados como el representado en la Figura 5. En ella se pueden observar tres zonas:

- Para tiempos bajos, la velocidad de permeación (pendiente de la curva) aumenta con el tiempo. Esto ocurre hasta que los perfiles de concentración del gas en cada punto de la membrana alcanza un valor constante.
- Para tiempos intermedios, cuando se ha alcanzado el perfil de concentración constante en el interior de la membrana y podemos considerar que las presiones en los lados de alta y baja no varían con el tiempo, la velocidad de permeación (pendiente de la curva) se mantiene constante. Esto corresponde al estado estacionario y permite determinar la permeabilidad de la membrana.
- Si se esperan tiempos suficientemente largos, se comienza a notar una disminución de la presión de alta y un aumento significativo de la de baja, hasta que ambas presiones se igualan. Entonces la pendiente de la curva se hace nula.

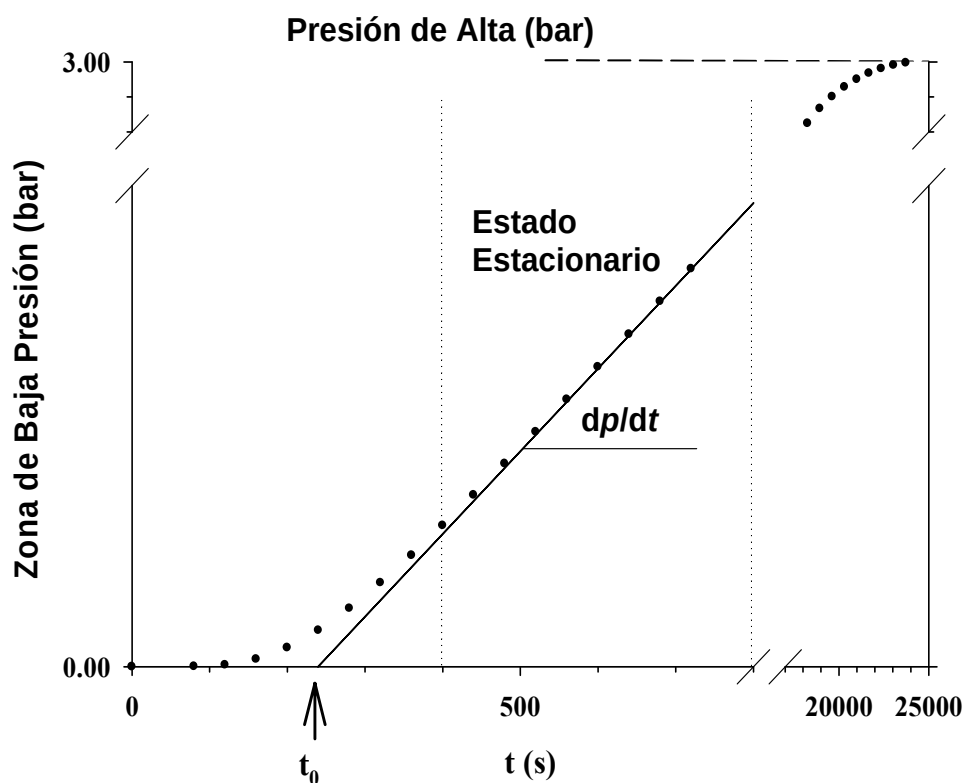


Figura 5: Presión de la zona de baja en función del tiempo para la medida de permeabilidad de una membrana con el método de “time lag”.

La pendiente del segundo tramo de la curva permite determinar la permeabilidad de la membrana conociendo su espesor y área, la presión de alta, la temperatura de trabajo y el volumen del sistema en el lado de baja. El valor de la permeabilidad de una membrana de gases se suele expresar en barrer:

$$P[Ba] = C \cdot \left(\frac{B \cdot L}{T \cdot p_a} \right) \quad (1)$$

donde B es la pendiente de la recta en (mTorr/s), L el espesor de la membrana (μm), T la temperatura (K), p_a la presión de alta (bar) y C una constante numérica que agrupa las siguientes magnitudes:

$$C = \frac{V_m \cdot T_s}{p_s \cdot A} \quad (2)$$

siendo V_m el volumen muerto del sistema de la parte de baja presión (cm^3), T_s la temperatura de referencia (273 K), p_s la presión de referencia, (1 bar) y A el área de la membrana (cm^2), Barrer y Skirrow (1984).

El primer tramo de la curva, antes de que el flujo alcance el estado estacionario permite determinar el coeficiente de difusión de un gas a través de una película de polímero en para condiciones dadas de temperatura y presión, Crank (1975). Es necesario determinar el tiempo transitorio en el que la presión del lado del permeado comienza a aumentar linealmente con el tiempo (t). Este tiempo, t_0 (ver Figura 5), denominado “time lag” se puede relacionar con el coeficiente de Difusión (D) mediante la expresión:

$$t_0 = \frac{L^2}{6D} \quad (3)$$

donde L es el espesor de la membrana. Estudios sobre las disquisiciones teóricas, prácticas y sobre los límites de la técnica de “time lag” está ampliamente documentada en varios trabajos, Vieth (1991), Rutherford y Do (1997), Yeom y col. (1999) y Favre y col. (2002).

La solubilidad (S) se puede obtener directamente de los valores de difusividad y permeabilidad ya que:

$$P = D \cdot S \quad (4)$$

3.- Resultados y Discusión

Los materiales de matriz mixta, consistentes de entidades de diversos tipos embebidas en una matriz polimérica, ofrecen el potencial de combinar la procesabilidad de los polímeros con las diferentes propiedades de separación de gases de los materiales rígidos y la modificación de la matriz polimérica por el contacto con estos materiales. Las membranas de matriz mixta podrían soportarse sobre fibras huecas poliméricas o sobre otro soporte poroso apropiado, en forma de películas delgadas como es este caso, R. Majan y col. (1999). El tipo de material de relleno puede ser de muy diversos tipos, pero el objetivo final es mejorar las propiedades selectivas de la membrana de matriz compuesta frente a las propiedades del polímero puro.

En la actualidad la nanotecnología permite desarrollar materiales de funcionalidad muy específica y con dimensiones nanométricas. Estos materiales presentan propiedades físicas y químicas diferentes en comparación con los materiales convencionales. En cualquier caso el objetivo es el desarrollo de métodos para obtener estas estructuras con la funcionalidad apropiada para su incorporación en membranas libres de defectos. Si además, son estructuras estables térmica, mecánica y químicamente, como en el sistema en estudio, se puede evitar la necesidad de fijación sobre soportes para su uso.

La modificación de la permeabilidad y la selectividad de la membrana polimérica pura por la adición de partículas puede deberse a diversos factores:

- Si la partícula actúa como un sistema completamente inerte, sin crear una interfase activa ni dejar huecos entre la partícula y el polímero, se aumenta el tiempo de paso del gas por la membrana, es decir, la tortuosidad. En este caso no se produce una gran ventaja puesto que si aumenta la selectividad por el tiempo de contacto con el material disminuye la permeabilidad, Zimmerman y Koros (1997).
- Si el material de relleno posee mejores propiedades permselectivas que el polímero por sí solo, se mejoran las propiedades de la membrana y conviene incrementar al máximo la cantidad de relleno siempre que la membrana sea estable mecánicamente, Ansón y col (2004), Vu y Koros (2003) y Vu y col (2003).
- Si el material de relleno modifica las propiedades de la fase polimérica en contacto con él puede modificar la selectividad y/o la permeabilidad, Birgül y col. (2000) y Jia y col. (1991).

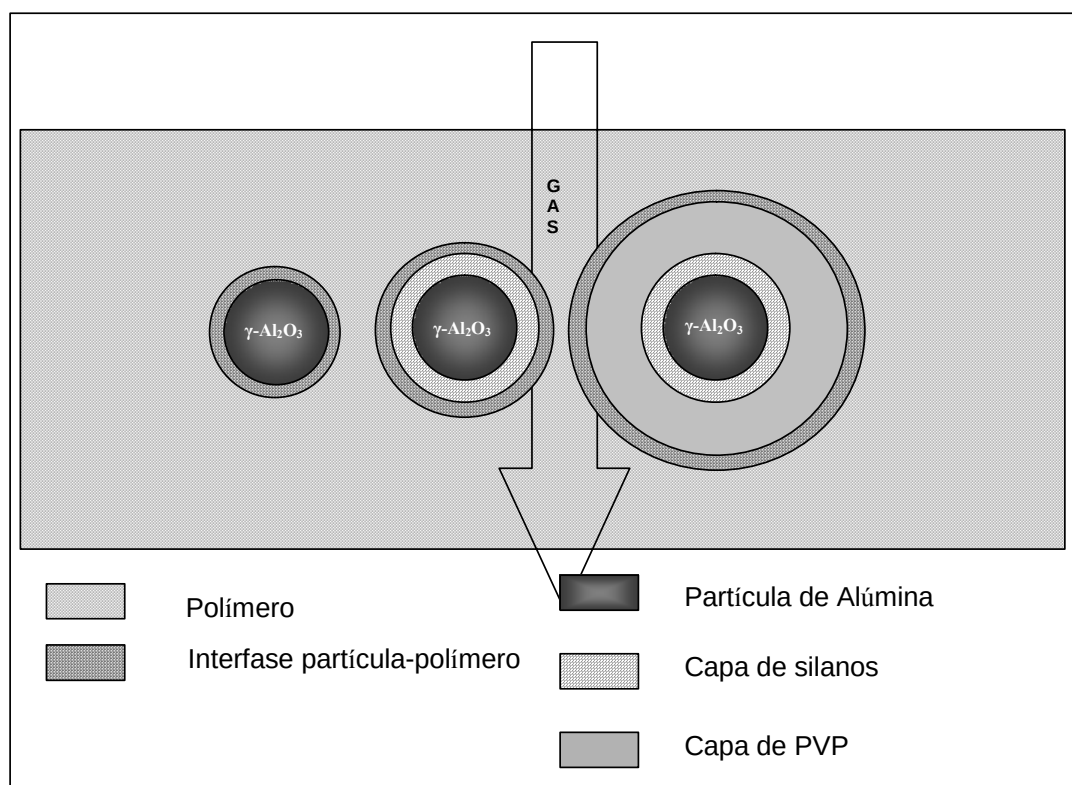


Figura 6: Esquema de las distintas zonas por las que puede pasar la molécula de gas al atravesar la membrana en función del tipo de relleno usado para fabricar la MCMM.

- Si se crea una interfase por la baja afinidad entre el polímero y la partícula, el gas puede discurrir a través de esa interfase y modificar las propiedades de permeación, Zimmerman y Koros (1997)
- En el caso de nanopartículas bien dispersas o ligadas a las cadenas de polímero, el efecto puede ser la modificación del volumen libre del material. Este fenómeno suele aumentar la permeabilidad con pérdida de selectividad, Merkel y col (2002), Merkel y col. (2003) Chung y col. (2003).

En nuestro caso nos podemos encontrar con una serie de situaciones como las representadas esquemáticamente en la Figura 6:

- Las partículas de alúmina no son permeables a las moléculas de gas pero pueden producir diversos efectos en función del tipo de interacción con el polímero. Si no hay modificación de la fase polimérica, la adherencia polímero partícula es buena y los efectos de interfase son despreciables se produce una disminución de la permeabilidad al aumentar la tortuosidad. Si se modifica la fase polimérica o se introduce un efecto de interfase el efecto puede evolucionar en diversos sentidos en función del tipo de modificación polimérica y de la naturaleza de la interfase. Si la adherencia entre las dos fases es baja se puede crear una serie de caminos preferenciales para el gas que modifiquen sustancialmente el proceso de permeación. Finalmente, si las partículas modifican el espaciado entre cadenas pueden modificar el volumen libre del polímero.
- En el caso de las partículas recubiertas de silanos o silano más PVP, además de las situaciones anteriores, introducen una nueva interfase que en principio puede ser permeable, además de aumentar el campo de posibles interacciones específicas con los gases. En el caso de las partículas recubiertas con silano aparece una interfase hidrófoba entre la partícula y el polímero debida a la red de silanos. Para las partículas cubiertas con PVP además aparece una interfase con un gran número de grupos carbonilo que pueden interaccionar con gases como el CO₂, favoreciendo su permeación. Para intentar ver las modificaciones permosselectivas que introducen las partículas dentro del polímero se han realizado medidas de permeación para la pareja de gases CO₂ y CH₄.

El método “time lag” ha permitido determinar de forma directa la permeabilidad utilizando las ecuaciones (1) y (2) y de forma indirecta la difusividad y la solubilidad empleando las ecuaciones (3) y (4). En la Tabla II se muestran estos resultados para los dos gases estudiados.

Tabla II: Resultados permeabilidad, difusividad y solubilidad de los gases estudiados.

Membrana	Gas	P(barrer)	D(cm ² s)10 ⁸	S(cm ³ (STP)/cm ³ atm)	α (CO ₂ /CH ₄)
6F6F	CO ₂	45,88	2,29	15,24	40,1
	CH ₄	1,14	0,28	3,13	
6F6F+Part Al ₂ O ₃	CO ₂	70,06	3,40	15,65	47,0
	CH ₄	1,49	0,36	3,15	
6F6F+Part silaniz	CO ₂	52,10	2,22	17,81	53,2
	CH ₄	0,98	0,26	2,88	
6F6F+PVP	CO ₂	69,92	3,57	14,90	46,3
	CH ₄	1,51	0,38	3,026	

Como podemos observar a partir de los datos de la Tabla, en todos los casos excepto el metano con partículas silanizadas la adición de partículas aumenta la permeabilidad de la membrana para ambos gases. Además este aumento es más significativo para las partículas que tienen una superficie con grupos fuertemente polares (Alúmina y PVP) que para las silanizadas (menos polares). Este fenómeno se repite en el parámetro de difusividad en las membranas con partículas polares, pero permanece invariable con las silanizadas. El cuanto a la solubilidad, casi no se

modifica en las membranas con las partículas polares, pero se incrementa para el CO₂ y disminuye para el CH₄ con las silanizadas.

En la Tabla II también se muestran los resultados de la selectividad ideal de la pareja de gases definida como:

$$\alpha = \alpha_p = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CH}_4)} \quad (5)$$

En ella se observa que todas las membranas con partículas muestran un incremento de la selectividad respecto al polímero puro, aunque el aumento es mucho más significativo para las membranas con partículas silanizadas.

Este comportamiento se puede visualizar de manera más clara mediante una representación de tipo Robeson, ya que permite cuantificar la bondad de modificación de una membrana de separación de gases o comparar unas membranas con otras, Robeson (1991), Freeman (1999) y Robeson (2008). El diagrama consiste en representar la selectividad de una pareja de gases frente a la permeabilidad del gas más permeable. Las propiedades permoselectivas de una membrana se representan en esta gráfica mediante un punto. Para una pareja de gases concreta, una buena membrana debe situarse lo más arriba y a la derecha posible para que su productividad sea óptima. Haciendo esta representación para comparar las propiedades de las membranas con partículas frente a la membrana polimérica pura podremos ver la efectividad de la adición de cada uno de los tipos de partícula.

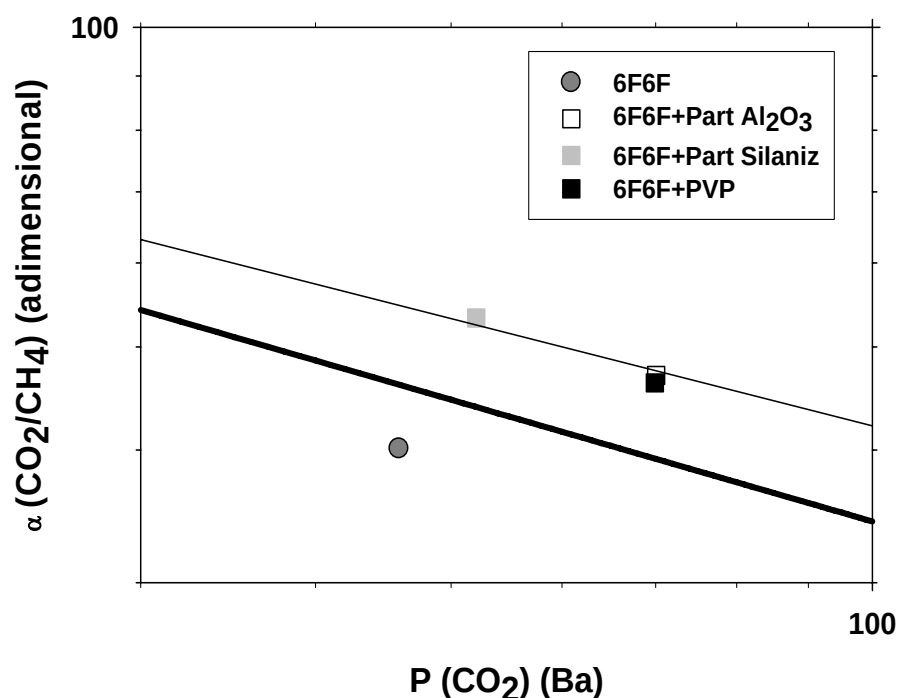


Figura 7: Diagrama tipo Robeson de las distintas membranas estudiadas para la pareja de gases CO₂/CH₄

En la Figura 7 se representa el diagrama de Robeson para la pareja de gases CO₂/CH₄. Como hemos mencionado a partir de los datos de la Tabla II, se observa un comportamiento muy similar para las membranas con partículas de alúmina pura y de alúmina cubierta con PVP. Hay un aumento significativo de la permeabilidad del gas más permeable (CO₂) y un aumento moderado de

la selectividad. Es decir, la adición de partículas sitúa por encima del límite de Robeson de 1991 y en contacto con el nuevo límite de Robeson de 2008.

En el caso de la membrana con partículas silanizadas el aumento de la permeabilidad es inferior, pero por el contrario hay un aumento notable de la selectividad. Esta membrana sobrepasa el límite de Robeson de 2008, lo que la sitúa en la zona de las membranas de más alta rentabilidad comercial. En el trabajo de Robeson de 2008, sólo aparecen dos membranas que sobrepasan este límite y no más de diez se aproximan a él por la parte inferior.

Con el fin de analizar que tipo de mecanismo produce estas modificaciones en las propiedades de permeación de la membrana, se han calculado los valores de selectividad difusiva, α_D y selectividad por solubilidad α_S , a partir de los datos de la Tabla II como:

$$\alpha_D = \frac{D(CO_2)}{D(CH_4)} \quad (6)$$

$$\alpha_S = \frac{S(CO_2)}{S(CH_4)}$$

La variación porcentual de los valores de selectividad y permeabilidad de las membranas con partículas se han comparado con los de la membrana polimérica pura mediante:

$$A\% = \frac{A(particula) - A(polimero)}{A(polimero)} \quad (7)$$

donde A puede ser: α_P , α_D , α_S , $P(CO_2)$ o $P(CH_4)$. El comportamiento de la variación porcentual de las tres selectividades se ha representado en un diagrama tipo Robeson (Figura 8) frente a la variación porcentual de la permeabilidad del CO_2 . Haciendo un análisis de la Figura 8, se observa que:

- No hay ningún punto que se sitúe en los incrementos negativos de selectividad, por lo que ambos mecanismos, difusivo y de solubilidad, mejoran la selectividad con las partículas.
- Sólo hay dos valores con incrementos levemente negativos para la permeabilidad del CO_2 , pero su valor es tan pequeño que los podemos considerar como de variación nula dentro del error experimental.
- Hay tres puntos que no sufren variaciones significativas en estos parámetros (puntos próximos a 0,0): α_D para 6F6F+Part silaniz y α_S 6F6F+Part Al_2O_3 y 6F6F+Part PVP.
- Para la membrana 6F6F+Part silaniz, hay un fuerte incremento de α_S y como consecuencia de esto, de α_P , y un moderado incremento de la permeabilidad del CO_2 .
- Para las membranas 6F6F+Part Al_2O_3 y 6F6F+Part PVP, hay un fuerte incremento de α_D y como consecuencia de esto, de α_P , y también un fuerte incremento de la permeabilidad del CO_2 .

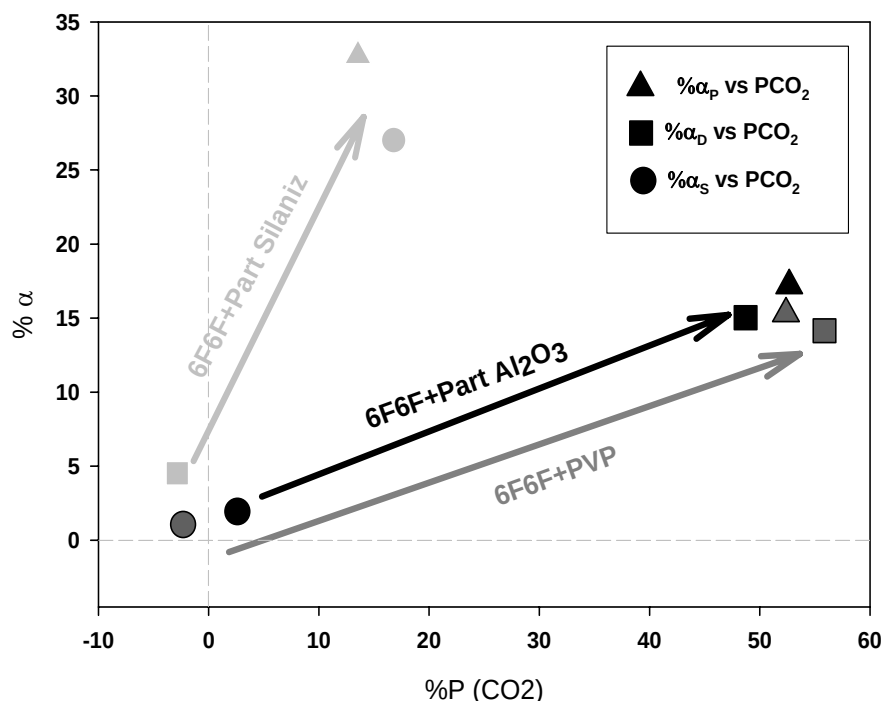


Figura 8: Variación porcentual de las selectividades frente a la variación porcentual de la permeabilidad de CO₂ para las membranas con partículas frente a la polimérica pura.

De todo esto podemos resumir que para las membranas con partículas de alta polaridad debido a los grupos presentes en la superficie (grupos carbonilo para las partículas con PVP y grupos óxido en las partículas de alúmina) el incremento es preferentemente difusivo respecto al CO₂. No obstante, como se puede observar en la Tabla II, también para el metano hay un incremento difusivo aunque más ligero. Esto último hace que el incremento en selectividad sea moderado. En cualquier caso el agrupamiento de estos puntos en la porción derecha de la Figura 8 muestra que no hay modificaciones importantes en el transporte de solubilidad por la adición de partículas a la membrana. Para la membrana con grupos poco polares el mecanismo de transporte modificado es el de solubilidad y hace que los puntos correspondientes a este mecanismo para solubilidad y permeabilidad se sitúen en la parte alta-central de la Figura 8.

Sin duda todos estos hechos deben estar relacionados con tres tipos de factores:

- La compatibilidad polímero-partícula que condiciona la estructura física de la interfase y la modificación de la fase polimérica. Esto puede crear espacios libres en la interfase, rigidificación del polímero o aumento de movilidad de las cadenas de la fase polimérica.
- La formación de agregados de partículas en el proceso de formación de la membrana. Este es un fenómeno que siempre se intenta evitar. En nuestro caso con agitación, ultrasonidos y disolventes apropiados. No obstante siempre existe un grado de agregación más o menos importante, que puede reducir o aumentar las propiedades permselectivas dependiendo de la naturaleza del proceso, Marchese y col (2006).
- La introducción de un nuevo material que forme una nueva fase pura (PVP, Al₂O₃ o cadenas de silanos) o una mezcla de fases. Esto introduce una nueva característica al paso del gas a través de la matriz.

Este último punto parece que en nuestro caso es el que más influye en las diferencias de comportamiento que hemos encontrado respecto a los posibles mecanismos de transporte de las moléculas de gas dentro de la membrana, ya que las membranas con grupos polares interactúan con el CO₂ favoreciendo su difusividad, mientras que las partículas con grupos menos polares favorecen la solubilidad del gas en la matriz.

4.- Conclusiones

En un polímero de altas prestaciones permeosselectivas como es el caso del 6FDA6FpDA la introducción de nanopartículas puede mejorar de forma significativa las propiedades de las membranas.

Se ha demostrado que estas variaciones en las propiedades de permeación dependen de la naturaleza de las partículas empleadas y de los gases a separar.

El empleo de partículas de tamaño nanométrico de γ -alúmina, γ -alúmina silanizada y γ -alúmina-PVP en el polímero, mejora de forma significativa la permeabilidad y la selectividad para la pareja de gases CO₂/CH₄. En cualquier caso el aumento es más pronunciado en la selectividad para las membranas con partículas silanizadas y en la permeabilidad para las otras.

El análisis de todas las propiedades de permeación (permeabilidad, difusividad y solubilidad) parecen indicar que cuando la interfase partícula polímero posee grupos polares se incrementa preferentemente la difusividad del gas más polar (CO₂) y cuando la interfase es más neutra se incrementa la solubilidad.

En cuanto a la aplicabilidad de estas membranas cabe destacar que el polímero por sí solo ya se encuentra en la zona que muchos autores definen como comercialmente atractiva para el tratamiento del gas natural. Además, las membranas fabricadas con estas familias de partículas son aún más atractivas porque superan sin dificultad el límite de Robeson de 1991, y se aproximan o superan según los casos el límite de Robeson de 2008.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte de la CICYT Plan Nacional de I+D+I (proyectos MAT2005-04976 y CTQ2006-01685) España; Proyecto I114-Universidad Nacional del Comahue-Argentina y a la Agencia Española de Cooperación Internacional (Beca Mutis-AECI).

Referencias

- M. Anson, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa, C. Pagliero, ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂-CH₄ separation, *Journal Membrane Science*, 243 (2004), 19-28.
- R.M. Barrer, G. Skirrow, Transport and equilibrium phenomena in gas-elastomer systems. I. Kinetic phenomena, *J. Polym. Sci.* 3(1984), 549.
- S. Birgül, T. Ersolmaz, C. Atalay-Oral, M. Tather, A. Erdem- Senatlar, B. Schoeman, J. Sterte, Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 175 (2000), 285-288.

M.L. Cecopieri-Gómez, J. Palacios-Alquisira, J.M.Domínguez, On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, 293 (2007), 53-65.

Tai-S. Chung, S. S. Chan, R. Wang, Z. Lu, C. He, Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C₆₀ mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 91-99.

J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.

H.A. Daynes, The process of diffusion through a rubber membrane, *Proc. R. Soc. London* 97 (1920), 286.

E. Favre, N. Morliere, and D. Roizard. Experimental evidence and implications of an imperfect upstream pressure step for the time-lag technique, *Journal of Membrane Science*, 207 (2002) 59.

L. Fernández, C. Soria, M. Sánchez, G. Pérez, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, A.E. Lozano, Funcionalización de nanopartículas de γ -alúmina con un polímero biocompatible. In: *Proceedings of XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química*, Buenos Aires, Argentina 2006.

L. Fernández, G. Arranz, L. Palacio, C. Soria, M. Sánchez, G. Pérez, A. E. Lozano, A. Hernández, P. Prádanos, Functionalization of γ -alumina cores by polyvinylpyrrolidone: properties of the resulting biocompatible nanoparticles in aqueous suspension, *J Nanopart Res*, (2008) DOI 10.1007/s11051-008-9409-9.

B.D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32 (1999), 375.

M. Jia, K.V. Peinemann, R.D. Behling, Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation, *Journal of Membrane Science*, 57 (1991), 289-296.

K.C. Khulbe, T. Matsuura, G. Lamarche, H.J. Kim, The Morphology Characterisation and Performance of Dense PPO Membranes for Gas Separations, *Journal Membrane Science*, 135 (1997), 211-223.

R. Mahajan, C.M. Zimmerman, W.J. Koros, Fundamental and practical aspects of mixed matrix gas separation membranes, in: B. Freeman, I. Pinnau (Eds.), *Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation*, ACS Symposium Series 733, 1999, pp 277-286.

J. Marchese, M. Anson, N.A. Ochoa, P. Prádanos, L. Palacio, A. Hernández, Morphology and Structure of ABS Membranes filled with two different Activated Carbons, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006), 5448-5454.

T.C. Merkel, B.D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meadkin, A.J. Hill: Ultrapervious, reverse-selective nanocomposite membranes. *Journal Membrane Science* 296 (2002), 519-520.

T.C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Macromolecules* 36 (2003), 6844-6855.

C. Nagel, K. Günther-Schade, D. Fritsch, T. Strunskus, F. Faupel, Free volume and Transport Properties in Highly Selective Polymer Membranes, *Macromolecules*, 35 (2002), 2071-2077.

- R. Prasad, F. Notaro, D.R. Thompson, Evolution of membranes in commercial air separation, *J. Membr. Sci.* 94 (1994), 225.
- P.S. Puri, Gas Separation membranes current status, *La Chimica e l'Industria* 78 (1996), 815.
- R. Recio, Palacio L, Pradanos P, Hernandez A, Lozano AE, Marcos A, de la Campa JG, de Abajo J, Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes - Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity, *Journal of Membrane Science*, 293 (2007) 22-28.
- R. Recio, A.E. Lozano, P. Prádanos, A. Marcos, F. Tejerina, A. Hernández, Effect of Fractional Free Volume and Tg on Gas Separation Through Membranes Made with Different Glassy Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107 (2008) 1039–1046.
- L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62 (1991), 165-185.
- L.M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008), 390-400.
- S.W. Rutherford, D.D. Do, Review of time-lag permeation technique as a method for characterization of porous media and membranes, *Adsorption* 3, (1997) 283.
- V. Sebastián, I. Kumarkiri, R. Bredesen, M. Menéndez, Zeolite membrane for CO₂ removal: Operation at high pressure, *Journal of Membrane Science* 292 (2007) 92-97.
- D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1990.
- W.R. Vieth, Diffusion in and Through Polymers. Principles and Application, Oxford University Press, Hanser, 1991.
- De Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 311-334.
- De Q. Vu, W. J. Koros, Stephen J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves II. Modelling permeation behaviour, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 335-348.
- X. Y. Wang, P.J. in't Veld, Y. Lu, B. D. Freeman, I. C. Sánchez, A molecular Simulation Study of Cavity Size Distribution and Diffusion in *para* and *meta* Isomers, *Polymer*, 46 (2005), 9155-9161.
- R. van Wissen, M. Golombok, J.J.H. Brouwers, Separation of Carbon Dioxide and Methane in continuous countercurrent gas centrifuges, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), 4397-4407.
- C. Yeom, B. Kim, and J. Lee. Precise on-line measurements of permeation transients through dense polymeric membranes using a new permeation apparatus. *J. Membr. Sci.* 161 (1999), 55.
- W. Yoshida, R.P. Castro, J.D. Jou, Y. Cohen, Multilayer alkoxysilane silylation of oxide surfaces. *Langmuir* 17 (2001), 5882-5888.
- C. M. Zimmerman, W. J. Koros, Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal Membrane Science*, 137 (1997), 145-154.