

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS
DENDRÍMERO-ALÚMINA EN SEPARACIONES BASADAS EN MECANISMOS
DE SOLUBILIDAD PARA LOS GASES PROPANO/NITRÓGENO.**

**IARA HERNANDEZ RODRIGUEZ
JENNIFER ANDREA CARVAJAL DIAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS
DENDRÍMERO-ALÚMINA EN SEPARACIONES BASADAS EN MECANISMOS
DE SOLUBILIDAD PARA LOS GASES PROPANO/NITRÓGENO.**

**IARA HERNANDEZ RODRIGUEZ
JENNIFER ANDREA CARVAJAL DIAZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

Ph.D DAVID M. FORD

Universidad Texas A&M

Codirector

Ph.D ALVARO RAMIREZ GARCIA

UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan su agradecimiento:

A nuestro Director en Texas A&M University, Dr. DAVID M. FORD, por su orientación, amabilidad y respaldo.

A nuestro Codirector en la UIS, Dr. ALVARO RAMIREZ GARCIA, por su apoyo y confianza.

Al codirector del Proyecto en Texas A&M University, SUKJOON YOO, por sus explicaciones y colaboración.

A DIEGO CRISTANCHO, Ingeniero Químico y Magíster de la UIS; por sus asesorías y valiosas opiniones.

AI DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE TEXAS A&M, por darnos la oportunidad de realizar la pasantía de investigación

A la ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UIS por la formación y alta calidad académica que nos brindó.

Dedicatorias

A Dios, por su infinito amor...

A mi mama, Edda, por ser la mejor amiga, guía y ejemplo de mi vida.

A Mauro, mi hermano, por existir y alegrarnos cada día con su presencia e inteligencia.

A todas las personas que con su vida, apoyo y cariño, me han enseñado a vivir y a crecer.

Jennifer A. Carvajal

A mi madre porque gracias a su gran ejemplo, infinito amor e inmensa dedicación hoy por hoy soy quien soy.

Iara Hernández Rodríguez

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	3
2.1. Estado del Arte.....	3
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	7
3.1 Metodología Experimental.....	8
3.2 Síntesis de la membrana.....	8
3.3 Experimento de Permeación de gases.....	11
3.4 Caracterización de la membrana.....	14
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
4.1. Permeación de Propano/Nitrógeno	14
4.1.1 Efecto de la generación del dendrímero.....	19
4.1.2 Análisis del mecanismo de transporte.....	22
4.2. Permeación de Helio/Nitrógeno.....	24
4.2.1 Análisis de la variación del tamaño medio del poro con RCA	24
4.2.2 Análisis del mecanismo de transporte.....	26
4.3 Análisis de la microestructura de la membrana.....	28
5. CONCLUSIONES.....	29
6. RECOMENDACIONES	30
7. BIBLIOGRAFÍA	31
8. ANEXOS	35

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS DENDRÍMERO-ALÚMINA EN SEPARACIONES BASADAS EN MECANISMOS DE SOLUBILIDAD PARA LOS GASES PROPANO/NITRÓGENO.*

AUTORAS: Jennifer A. Carvajal, Iara Hernández.**

PALABRAS CLAVES: Separaciones basadas en solubilidad, membranas híbridas, difusión Knudsen, Condensación Capilar.

DESCRIPCIÓN

Se evaluó el desempeño de membranas nanoporosas de alúmina modificadas químicamente con dendrímeros, en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad para los gases Propano/Nitrógeno. Se calcularon las permeabilidades mediante experimentos de permeación de gases para Propano, Nitrógeno y Helio ante caídas de presión a través de la membrana arriba de 2 Bar. Se alcanzaron valores excepcionales de Selectividad del Propano/Nitrógeno comparados con otras membranas poliméricas utilizadas actualmente en la industria. La selectividad más alta fue de 67, 18; más alta que las reportadas en la literatura y se obtuvo con la membrana 475 en la que el dendrímero creció hasta su tercera generación.

La difusión tipo Knudsen fue el mecanismo de transporte de masa predominante para los gases ligeros, no condensables (Nitrógeno y Helio) y la condensación Capilar para el gas condensable (Propano). Mediante mediciones de Permeación de Helio/Nitrógeno y asumiendo el modelo de Knudsen se encontró que el diámetro promedio de poro en la membrana sin modificación aumenta luego del tratamiento RCA, favoreciendo el libre crecimiento del dendrímero y evitando obstrucciones del poro.

El presente trabajo mostró que es posible manejar el volumen libre y la funcionalidad química superficial de membranas sintetizando un nuevo tipo de material híbrido y mejorando el desempeño de membranas inorgánicas en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Ph.D David Ford y Ph.D Alvaro Ramírez García.

SUMMARY

TITLE: SYNTHESIS AND EVALUATION OF DENDRIMERS-ALUMINA NANOCOMPOSITE MEMBRANES IN SOLUBILITY BASED GAS SEPARATIONS OF C₃H₈/N₂.*

AUTHORS: Jennifer A. Carvajal, Iara Hernandez. **

KEY WORDS: Solubility-based separations, Hybrid membranes, Knudsen diffusion and Capillary Condensation.

DESCRIPTION

The performance of Dendrimers-Alumina nanocomposite membranes in solubility based gas separations of C₃H₈/N₂ was evaluated. The Permeabilities for Propane, Nitrogen and Helium were measured with gas permeation experiments at pressures drops across the membrane up to 2 bar. Exceptional values of selectivity were obtained, compared with others polymeric membranes currently used in the industry. The highest selectivity observed was 67, 18 times higher than selectivities reported in previous work; this selectivity was obtained with the 475 membrane in which the dendrimer was grown until the third generation.

The Knudsen diffusion was the predominant mass transport mechanism for the non condensable gases (Helium, Nitrogen) and the capillary condensation for the condensable gas (propane). Helium/Nitrogen measurements and the assumption of Knudsen diffusion show that the pore average diameter in the bare membrane was increased after the RCA cleaning; it allowed the free growing of the Dendrimers and the non-blockade of the pore.

This work demonstrates that is possible to handle the free volume and the chemical surface functionality of inorganic membranes with the synthesis of a new hybrid material, and that membranes may achieve high performance in solubility-based separations.

* Project of Degree

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Ph.D David Ford and Ph.D Alvaro Ramirez Garcia.

1. INTRODUCCIÓN

La separación de gases es una importante operación unitaria empleada en la industria química [1]. En los últimos años, el uso de membranas ha crecido rápidamente en este campo gracias a las ventajas que ofrece frente a otros métodos tradicionales como la destilación y la absorción. Estas ventajas incluyen bajos costos de operación, bajos requerimientos de energía, un equipo más compacto, fácil de construir y razonablemente fácil de operar; además es interesante desde el punto de vista ambiental ya que se trata de una tecnología más limpia.

Entre las aplicaciones más importantes de la separación de gases con membranas, se encuentran la recuperación de hidrocarburos pesados de aire o gas natural y la remoción de componentes orgánicos volátiles de efluentes líquidas en las industrias [4].

Las separaciones de gases con membranas ocurren debido a las diferencias de permeabilidades entre las especies que atraviesan la membrana [2]. La permeabilidad de un gas se define como el producto resultante de su solubilidad y difusividad; debido a esto la separación de gases a través de membranas puede clasificarse en separaciones basadas en solubilidad y en separaciones basadas en difusividad.

En las separaciones basadas en mecanismos de solubilidad, la especie más soluble es permeada selectivamente a través de la membrana. Las diferencias de solubilidad son causadas por diferencias en las interacciones energéticas a nivel molecular entre el material de la membrana y la especie permeable; de esta forma es posible tener una permeación preferencial del componente de más alto peso molecular, que generalmente presenta mayor concentración en la corriente para este tipo de aplicaciones [4] en contraste con separaciones basadas en difusividad donde la especie más pequeña es preferencialmente permeada.

En estas separaciones, se han evaluado membranas inorgánicas y poliméricas, estas últimas son las más usadas a nivel industrial, pero presenta limitaciones de resistencia química y mecánica para algunos procesos.

Una atractiva opción para mejorar el desempeño de las membranas para una determinada operación de separación, la constituye el diseño de membranas híbridas orgánico–inorgánicas; combinando las mejores características de ambos materiales [1]. Entre los métodos más usados en la síntesis de este tipo de membranas se encuentra la derivación superficial de grupos orgánicos sobre la superficie de un substrato inorgánico; con este método, es posible manipular la química de la superficie independientemente del volumen libre, convirtiéndose en un proceso versátil para la formación de la membrana.

Los objetivos de esta investigación fueron sintetizar, evaluar y caracterizar una novedosa clase de membrana híbrida orgánica-inorgánica, basada en la adhesión de dendrímeros (polímeros hiper-ramificados) en una matriz nanoporosa de alúmina. La meta principal consistió en explorar los efectos de la modificación química de la membrana inorgánica, evaluando su desempeño en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad, mediante pruebas de permeación de los gases Propano y Nitrógeno. Se evaluaron la selectividad y la permeabilidad para estos gases independientemente, se analizó el efecto del tratamiento químico en el tamaño promedio del poro usando Helio y Nitrógeno y finalmente se analizó el mecanismo de transporte para cada gas a través de la membrana.

Este trabajo es un estudio preliminar y pionero en el tema de modificación vía dendrímeros de membranas inorgánicas. A continuación se realiza una explicación de la orientación del libro. El capítulo II provee al lector una revisión del estado del arte, así como algunos conceptos importantes de la teoría de separación de gases con membranas. El capítulo III describe los procedimientos de síntesis de las membranas híbridas, permeación de gases y de la caracterización de la membrana. Los resultados y discusión están dados en el capítulo IV. Finalmente el capítulo V discute las conclusiones más importantes que se obtuvieron.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el desempeño de membranas nanocompuestas por Dendrimeros-Alúmina en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad de los gases C_3H_8/N_2 . Antes de analizar el problema detalladamente se realizó una breve descripción del trabajo previamente desarrollado en este campo.

2.1. Estado del Arte

El mercado mundial de membranas en el 2003 fué estimado en 8 billones de dólares; además en el 2005 se reportó que el crecimiento para el mercado de las membranas inorgánicas sería del 14% mientras que para membranas orgánicas solo un 8% [21]. Se han desarrollado numerosas investigaciones y patentes para el desarrollo de las propiedades de membranas inorgánicas en diferentes procesos industriales.

El precursor de las separaciones de gases con membranas fué Tomas Graham en 1829, quien realizó el primer experimento de transporte de gases y vapor en membranas poliméricas. En 1866 Graham, publicó conceptos de permeación de gases en términos de mecanismos de solución-difusión [26]. Fick en 1855, propuso una descripción cuantitativa del transporte de masa a través de capas límites [27]. Estos dos aportes, han contribuido significativamente en la comprensión de los fenómenos de difusión de gases a través de membranas.

Karplus [28], desarrolló una técnica para sintetizar membranas de nitrocelulosa y gracias a esta investigación, en 1930 las membranas microporosas estuvieron disponibles comercialmente en el mercado.

La separación de mezclas de gases con membranas alcanzó el interés industrial debido a que se convirtió económicamente competitiva, a finales de 1970 para ciertas aplicaciones como recuperación de hidrógeno [19] y remoción de hidrocarburos de corrientes de aire. En el transcurso de los años 80, la separación de gases con membranas emergió como un proceso comercial a gran

escala; durante este periodo, se hicieron importantes avances en el campo de membranas, incluyendo el desarrollo de técnicas de síntesis, caracterización de estructura y aplicaciones de membranas [29-30].

El transporte a través de la membrana puede ocurrir debido a diferentes fuerzas motrices, incluyendo presión, concentración, y potencial eléctrico a través de la membrana [31]. A través de la membrana, las diferencias de presión, pueden facilitar procesos como Osmosis Inversa, Ultrafiltración, Microfiltración, Separación de gases y preevaporación. Las diferencias de temperatura a través de la membrana pueden ser utilizadas para destilación, aquellas correspondientes a concentración, facilitan procesos de diálisis y extracción. La electrodiálisis puede ser evaluada cuando un gradiente de potencial eléctrico es mantenido a través de la membrana [19].

Los primeros avances en el campo de separaciones de gases con membranas se realizaron con membranas poliméricas, sin embargo este tipo de membranas puede limitar algunas de estas separaciones en medios agresivos y condiciones extremas de temperatura y presión. Debido a esto, los últimos años se han realizado diversos esfuerzos en el desarrollo de membranas inorgánicas con buen desempeño en la separación.

Las síntesis de membranas microporosas de Alúmina fué descrita por Benes [33]; estas membranas microporosas de sílica tienen un buen desempeño para separaciones de gases y preevaporación en condiciones de alta temperatura y ambientes químicamente agresivos [21]. En el 2004 Stoitsas, sintetizó membranas mesoporosas de γ -Al₂O₃ y microporosas de SiO₂; Stoitsas analizó el mecanismo de transporte a través de estas membranas y encontró que en los sistemas mesoporosos, la difusión tipo Knudsen y la condensación capilar, son los mecanismos de transporte dominantes para las especies no-condensables y condensables, respectivamente. [32].

El propósito de este trabajo es desarrollar y evaluar un nuevo tipo de material orgánico-inorgánico a un nivel de nano-escala, que combine los mejores aspectos

de los materiales poliméricos e inorgánicos mediante una derivación superficial, este concepto ha sido extendido recientemente al campo de las membranas. Miller y Koros, modificaron membranas comerciales de alúmina tipo Membralox con un tamaño de poro promedio de 40 Å; en su estudio usaron oligómeros alifáticos en la superficie mesoporosa de la membrana de alúmina y encontraron que la permeabilidad de los gases descendía en uno o dos órdenes de magnitud, luego del tratamiento químico, mientras que interesantemente, la selectividad disminuía también. Miller y Koros, atribuyeron esto inicialmente a un incremento en la superficie de flujo, por la reducción del poro [34] y más tarde, a la presencia de algunos defectos en la capa mesoporosa [35].

Recientemente, Peterson, et.al. [12], evaluaron modificaciones de membranas cerámicas. En todos los casos, las membranas híbridas tienen mejores propiedades de permselectividad que las membranas sin modificación y que algunas membranas poliméricas análogas.

En el 2001 Javaid, modificó membranas comerciales de alúmina de 5 y 10 nm, usando diferentes alquil-tri-cloro-silanos con longitudes de cadena desde C4 a C28. Pruebas de permeancia de gases para Propano/Nitrógeno mostraron un aumento significativo en la selectividad C_3H_8/N_2 , acompañado de pérdida de permeancia, luego de la modificación química [1]. Los resultados obtenidos fueron superiores para mezclas de gases que para el gas puro [2]. El desempeño de la membrana fué manipulado controlando la capa de oligómero formada sobre la membrana inorgánica, con cambios en las condiciones de síntesis como el grado de hidratación y la funcionalidad del cloro-silano [3]. Las selectividades Propano/Nitrógeno alcanzadas por las membranas modificadas por javaid se muestran en la fig.2.1.

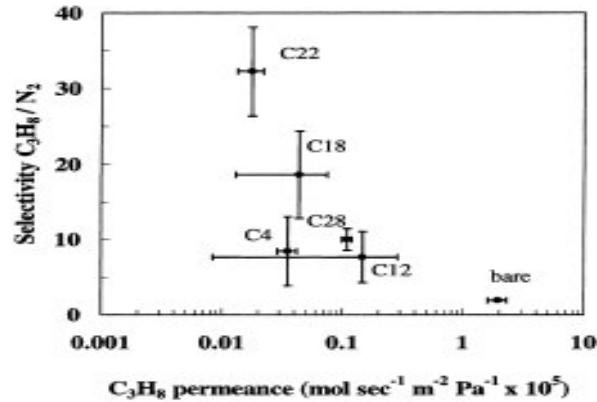


Fig.2.1 Selectividad de Propano/Nitrógeno en membranas de 5nm Modificadas por Javid.

La selectividad fué positivamente correlacionada con la longitud de la cadena en el trabajo de Javid, sin embargo ésta proporcionalidad no fué extendida a capas superficiales densas. Como la superficie es incrementada, las barreras de difusión para una película densa exceden el efecto de la solubilidad, lo cual hace que la difusión sea el mecanismo más importante en la separación.

Estudios sobre el mecanismo de transporte a través de membranas porosas se han encontrado en la literatura. Claudio H. González realizó una caracterización de flujos gaseosos en membranas inorgánicas de alúmina mediante una evaluación del coeficiente de permeabilidad total, considerando una geometría semejante a un monocanal con simetría cilíndrica. Para todas las membranas evaluadas el mecanismo predominante de transporte fué la difusión tipo Knudsen.

En resumen, un material ideal para separaciones basadas en solubilidad, debe presentar un gran volumen libre y cierta flexibilidad; por tanto, se puede pensar que una estructura altamente ramificada, puede ser más adecuada que la cadena alquílica, si ésta tiene un efecto de solubilidad similar. Con base en lo expuesto anteriormente, se espera que el desempeño de dendrímeros sobre membranas de alúmina, en separaciones de gases sea más alto comparado con las membranas poliméricas de PDMS y las híbridas modificadas por Javid; proporcionando mayores valores de permselectividad.

Los conceptos más importantes para el entendimiento de los mecanismos de transporte, las propiedades y caracterización en membranas diseñadas para la separación de gases se muestran en los ANEXOS.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó la modificación de las membranas comerciales de alúmina con dendrímeros sobre su superficie. La contribución orgánica del nanocompuesto fué variada aumentando el número de generaciones del dendrímero sobre la superficie de la membrana, hasta tres generaciones. El potencial de las membranas dendrímero-alúmina en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad fué medido calculando la selectividad propano/Nitrógeno en experimentos de permeación de gases. A continuación se presentan los procedimientos y metodología utilizados. En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se muestran el módulo de la membrana, el medidor digital de presión, el soporte de la membrana y la membrana de alúmina.



Fig. 3.1. Módulo de la membrana y Medidor digital de presión

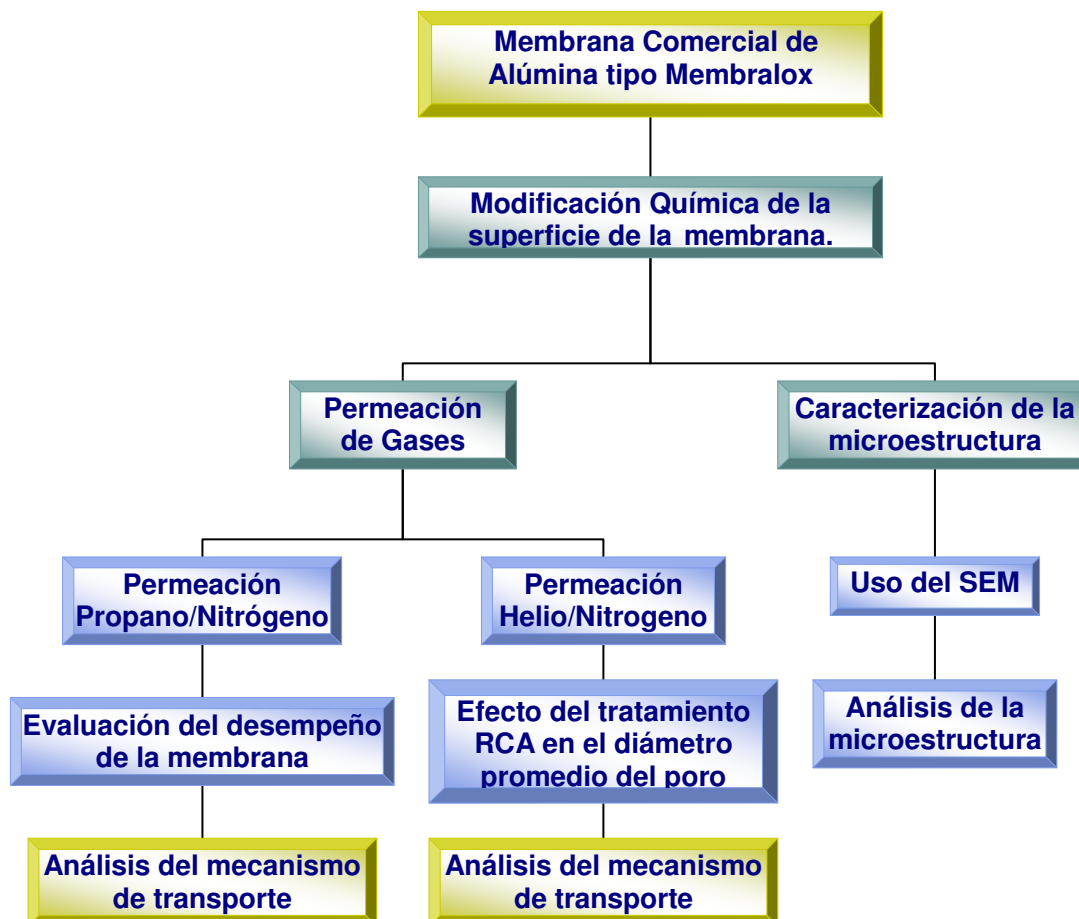


Fig. 3.2. Soporte de la membrana



Fig. 3.3. Membrana de Alúmina

3.1 Metodología Experimental



3.2 Síntesis de la membrana

Las membranas usadas en este estudio, fueron tipo Membralox de γ -Alúmina con un tamaño promedio de poro de 5nm. Fueron obtenidos de US Filter Ceramic Membrane Products, DeLand, Florida (EEUU).

Mediante un mecanismo de crecimiento divergente, los Dendrimeros crecieron sobre la superficie mesoporosa de la membrana de alúmina. El primer ataque químico se realizó con 3- amino-propil-etoxi-dimetil-silano; luego, el grupo amino

estuvo en capacidad de reaccionar con el cloruro cianúrico, para dar la di-cloro-triazina intermedia. La di-cloro-triazina quedó entonces, potencialmente activa para reaccionar con una monoamina o con una diamina. Las monoaminas actúan como un captante que provee de función a la membrana; mientras la diamina proporciona espacio en el proceso de polimerización. De esta forma fueron producidas las tres generaciones de dendrímeros basados en triazinas, el grupo funcional presente en las distintas generaciones, fué la dodecil-amina. Se sintetizaron dendrímeros basados en melamina, es decir triazinas ligadas con diaminas.

La purificación de la membrana entre cada etapa de síntesis fué significativamente importante debido a que por un exceso de cloruro cianúrico, podría haber resultado la formación de sustancias que podrían estorbar en los mesoporos de 5nm. La sal de la base Huning también puede cristalizar sobre la membrana por lo cual fue necesario usar un solvente diferente al THF.

Se encontró que el método más eficiente de purificación consistía en limpiar las membranas con tres solventes diferentes: THF, metanol y diclorometano. Otros métodos de purificación que incluyen el lavado de la membrana usando solamente THF pueden dejar obstrucciones en los poros.

Todos los reactivos fueron comprados de EMD, Aldrich o Fisher y usados sin purificación. El 3-amino-propil-dimetil-etoxi-silano fue adquirido de Gelest Inc. y fué usado sin purificación previa. El agua fué purificada usando un sistema de "Barnstead EASY".

Fueron usadas membranas de alúmina con poros de 5nm. Las membranas comerciales tienen una longitud de 25 cm (línea). Para realizar las pruebas, se cortaron en piezas de 2.54cm y se limpiaron con el procedimiento descrito anteriormente. La membrana tiene forma cilíndrica, posee un diámetro externo de 1cm y un diámetro interior de 0.7 cm. Cada línea de membrana posee un número de dos dígitos y para identificar cada una de las nueve piezas en que es cortada se le añade otro dígito (de 1 a 9). En esta investigación se trabajo con dos líneas de membrana la 45 y la 47; de cada línea se cortaron nueve membranas en la

primera de la 451 a 459 y de la segunda de la 471 a la 479. El mecanismo de la reacción de propagación del dendrímero sobre la membrana se muestra en los ANEXOS. A continuación se explica el procedimiento de síntesis de los dendrímeros.

- **Limpieza RCA de la membrana**

En un vaso de precipitado de 100 ml, fué sumergida la membrana en 75 ml de una solución orgánica 5:1:1 H₂O: H₂O₂: NH₄OH y posteriormente calentada a 80 °C por 15 minutos en una plancha de calentamiento. Las membranas fueron lavadas con 100ml de agua desionizada; fueron tratadas y limpiadas de la misma forma, usando 75 ml de 6:1:1 H₂O, H₂O₂, HCl (solución iónica de limpieza). Las membranas tratadas fueron almacenadas en un horno a 100 °C durante dos horas, hasta que fueron usadas.

- **Tratamiento con 3-Amino-propil-dimetil-etoxi-silano.**

Se disolvieron 0.8g con 3-Amino-propil-dimetil-etoxi-silano en 50 ml de tolueno. Una membrana limpia fué sumergida en la solución y calentada por 24 h en un baño de aceite a 80 °C. La membrana tratada fué entonces lavada 3 veces con 20ml de tolueno y luego 4 veces con 20ml de THF. Estas membranas, fueron usadas inmediatamente después del tratamiento.

- **Tratamiento del Cloruro Cianúrico.**

En un balón redondo de 100 ml, 1.4 g (7.5 mmol) de cloruro cianúrico fué disuelto en 50ml de THF (0.15M) con 1 ml (6mmol) de di-iso-propil-etil-amina. La membrana tratada fué insertada dentro de la solución, el frasco fué lentamente agitado (30rpm) durante 10 h. Las membranas tratadas con cloruro cianúrico fueron lavadas 3 veces con 20 ml de THF, 2 veces con 20 ml de metanol, 2 veces con 20 ml de diclorometano y 2 veces con 20 ml de THF. Las membranas fueron usadas inmediatamente.

- **Tratamiento con Piperazinas de la Membrana tratada con Cloruro Cianúrico.**

Fueron disueltos 1.3g (15mmol) de piperazina en 50 ml (0.3M) de THF. Una membrana tratada previamente con cloruro cianúrico fué sumergida en la solución y fue calentada en un baño de aceite a 60 °C por 14 h. Las membranas tratadas fueron lavadas 3 veces con 20 ml de THF, 2 veces con 20 ml de metanol, 2 veces con 20 ml de di-cloro-metano y finalmente 2 veces con 20ml de THF.

- **Grupo captante de las membranas de cloruro de alúmina.**

Se disolvieron 1.8g. (10 mmol) de dodecilamina en 50ml (0.2M) de THF. Las membranas tratadas fueron colocadas en la solución y calentadas en un baño de aceite por 14 horas. La membrana tratada fué lavada tres veces con 20ml de THF, dos veces con 20 ml de metanol, 2 veces con 20ml de diclorometano y dos veces, de nuevo con THF. Las membranas limpias fueron secadas con aire.

3.3 Experimento de Permeación de gases

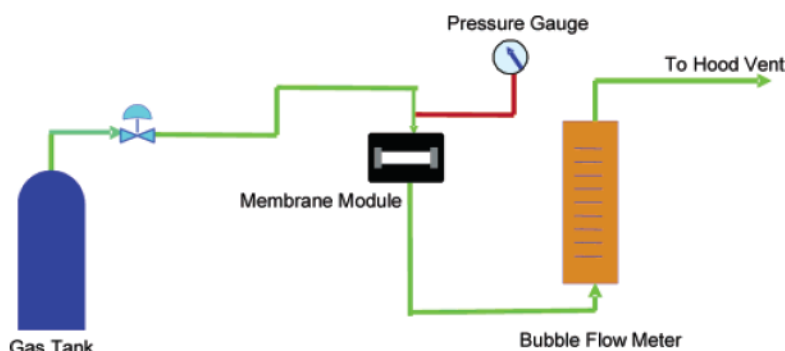


Fig. 3.4. Equipo de permeación de gases

Se realizaron experimentos de permeación para Propano/Nitrógeno y Helio/Nitrógeno de la siguiente manera: La pieza de la membrana tubular fué dispuesta en un módulo que consiste en una cama de acero con salidas para el permeado y el retenido. El gas fué suministrado por un cilindro a la corriente de

entrada del equipo a una presión establecida. Se evaluó cada gas por separado, por lo cual la salida del equipo para el gas no permeado fué cerrada. El flujo resultante de gas a través de la membrana (permeado), fué medido con un medidor de burbuja conectado a la corriente de salida de permeado (Fig. 3.4.).

El flujo volumétrico fué medido para cada pieza de la membrana antes y después de la modificación a seis presiones diferentes: 10, 20, 30, 40, 60 y 80 psi. La diferencia de presión entre el lado del tubo (interno) y la carcaza (externo), fué monitoreada por un medidor digital de presión.

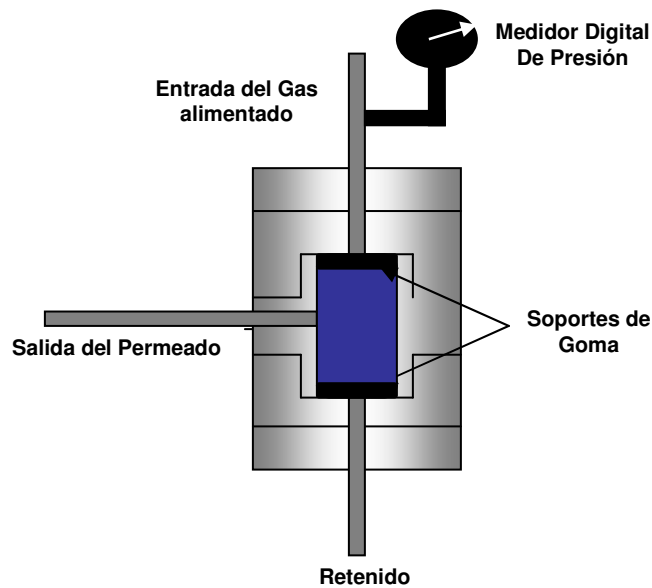


Fig. 3.5 Módulo de la membrana

Para las membranas modificadas químicamente, a una determinada caída de presión a través de la membrana, fué necesario esperar cierto tiempo para lograr la estabilización de ésta y así obtener un flujo de permeado uniforme.

Los valores de permselectividad se calcularon a partir del flujo volumétrico de la siguiente manera:

- **Cálculo del flujo molar (N)**: El flujo volumétrico fué convertido a flujo molar asumiendo comportamiento ideal de los gases así:

$$N(\text{mol/sec}) = Q\left(\frac{\text{ml}}{\text{s}}\right) * \left(\frac{1\text{l}}{1000\text{ml}}\right) * \left(\frac{1\text{mol}}{22.4\text{l}}\right) * \left(\frac{T_0}{T}\right) * \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.1)$$

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

$$P_0 = 1.01325 \text{ Bar}$$

La presión y temperatura ambiente (T y P) fueron registradas durante el curso de los experimentos.

- **Cálculo del Flux (J)**: El flux del gas a través de la membrana fue calculado dividiendo el flujo molar entre el área de la membrana. El área de las piezas de la membrana utilizadas es conocida.

$$A(\text{m}^2) = \pi * D * L = 0.000559 \text{ m}^2. \quad (3.2)$$

$$J\left(\frac{\text{mol}}{\text{s} * \text{m}^2}\right) = \frac{N}{A} \quad (3.3)$$

- **Cálculo de Permeancia (P)**: La permeancia de los gases fué calculada dividiendo el flux entre la caída de presión a través de la membrana así:

$$P\left(\frac{\text{mol}}{\text{s} * \text{m}^2 * \text{bar}}\right) = \frac{J}{\Delta P} \quad (3.4)$$

- **Cálculo de la selectividad**: La selectividad Propano/Nitrógeno y Helio/Nitrógeno fué calculada como la relación de las permeabilidades individuales de los gases, según la expresión:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3.5)$$

3.4 Caracterización de la membrana

Para algunas piezas de membranas fueron tomadas imágenes con el SEM, usando un instrumento analítico tipo JEOL JSM-6400 que permite llevar a cabo el análisis elemental a través el sistema espectroscópico de energía dispersiva.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo recopila los resultados de permeación para Propano/Nitrógeno y Helio/Nitrógeno, junto con el análisis del mecanismo de transporte en la membrana. También se analizó el efecto del tratamiento de RCA sobre el tamaño del poro promedio.

4.1. Permeación de Propano/Nitrógeno

Las pruebas de permeación para el Nitrógeno y Propano fueron realizadas para cada una de las piezas de la membrana de 2.54 cm.

- **Membranas 451 a 459**

Las pruebas de permeación fueron realizadas para las nueve membranas antes y después de la modificación química para comparar el efecto de la generación del dendrímero sobre el desempeño de la membrana. Estas membranas fueron modificadas produciendo sobre su superficie tres generaciones de dendrímero. Las membranas 451 a 453 corresponden a las membranas sobre las cuales fue producida la primera generación del dendrímero, las membranas 454 a 456, la segunda generación y las membranas 457 a 459, la tercera generación. Esta información se encuentra resumida en la tabla 4.1.

El grupo funcional incorporado a la estructura del dendrímero en su síntesis fue la dodecil-amina ($H_2NC_{12}H_{25}$). El flujo del permeado fue medido a seis diferentes caídas de presión, en el rango de 10 a 80 psi. La siguiente tabla resume los tratamientos realizados con cada membrana.

Se observó que al aumentar la generación del dendrímero, aumentó la selectividad Propano/Nitrógeno. Con la tercera generación del dendrímero (G3-C12) se alcanzaron selectividades hasta 18 veces mayores que la membrana sin modificación. El más alto valor de selectividad fué 28.79, obtenido con la membrana 457, este valor es satisfactorio ya que esta por encima de los valores de selectividad reportados para membranas de PDMS (18.4) , y los obtenidos por Javaid [1] con las membranas híbridas modificadas con oligómeros C18 en los que la más alta selectividad fue de 18.64.

Es importante también analizar el efecto en la permeancia de la membrana, se observó que en la primera generación la permeabilidad aumentó un 65% para la 451, un 47.5% para la 452 y un 52.7% para la 453. Para la segunda generación la permeancia decreció pero no significativamente y para la tercera generación disminuyó casi un orden de magnitud.

- **Membranas 471-479**

Todas las membranas de la 471 a la 479 fueron modificadas químicamente hasta obtener la tercera generación del dendrímero, excepto la membrana 476, en la cual el dendrímero creció hasta la segunda generación. En estas membranas se evaluó principalmente la última generación del dendrímero, para analizar su efecto en las propiedades de la membrana e intentar aumentar la reproducibilidad de los resultados obtenidos con las membranas 451-459.

Para la membrana sin modificar el valor promedio de selectividad Propano/Nitrógeno calculado fué 1.83 ± 0.19 y el valor promedio de la permeancia del propano fue $1,270 \pm 0.22 \text{ mol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$; a 20 psi. La membrana 475 mostró la más alta selectividad obtenida alrededor de 67.

No todos los experimentos con la línea 47 de la membrana, fueron exitosos, por tanto, se recopilaron los resultados de las membranas 475 y 476 junto con los de la línea 45. Los otros resultados no se tuvieron en cuenta en el análisis, ya que en el proceso de síntesis del dendrímero no se observó la precipitación característica, que indica la formación de la tercera generación del dendrímero. La membrana

472 no fué evaluada con G3-C12 debido a que por errores de manejo se rompió durante la modificación química.

- **Alteraciones en el proceso de síntesis de la membrana.**

Se evaluaron tres diferentes alteraciones al proceso de síntesis, para observar si se lograba alcanzar mayores selectividades en la prueba de permeación de gases.

Las tres alteraciones realizadas fueron:

- a) Se trabajó con Tri-etoxi-dimetil-silano, en lugar del mono-etoxi-dimetilsilano, a la misma concentración (Membrana 474).
- b) Se trabajó con Tri-etoxi-dimetil-silano a una concentración más baja que la del mono-etoxi-dimetilsilano (Membrana 479).
- c) Se evaluó una de las membranas sin la limpieza RCA (Membrana 473).

Los datos de permselectividad para las membranas evaluadas, incluyendo las alteraciones se pueden observar en las figuras (4.2) y (4.3).

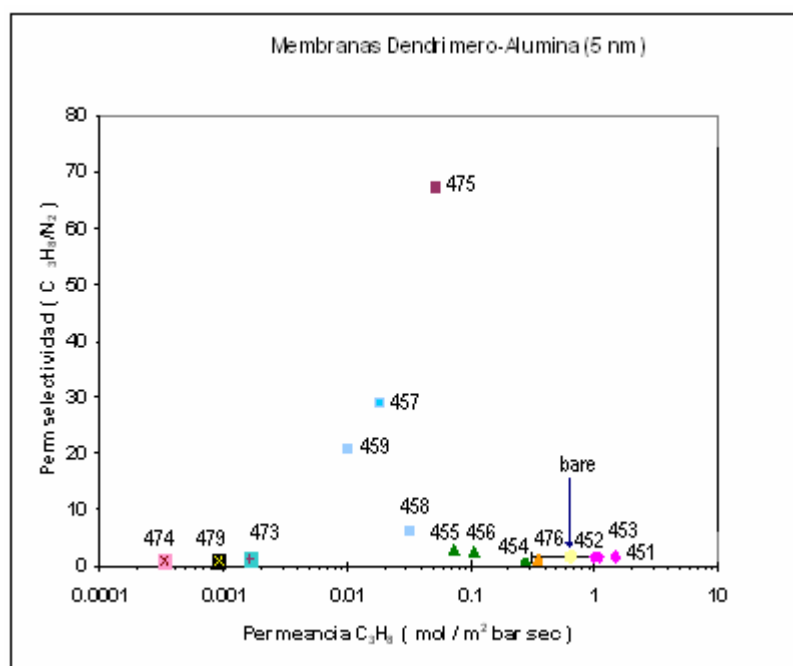


Fig. 4.2. Selectividad C_3H_8/N_2 en función de la permeancia del propano para todas las Membranas de Alúmina modificadas a 20 psi.

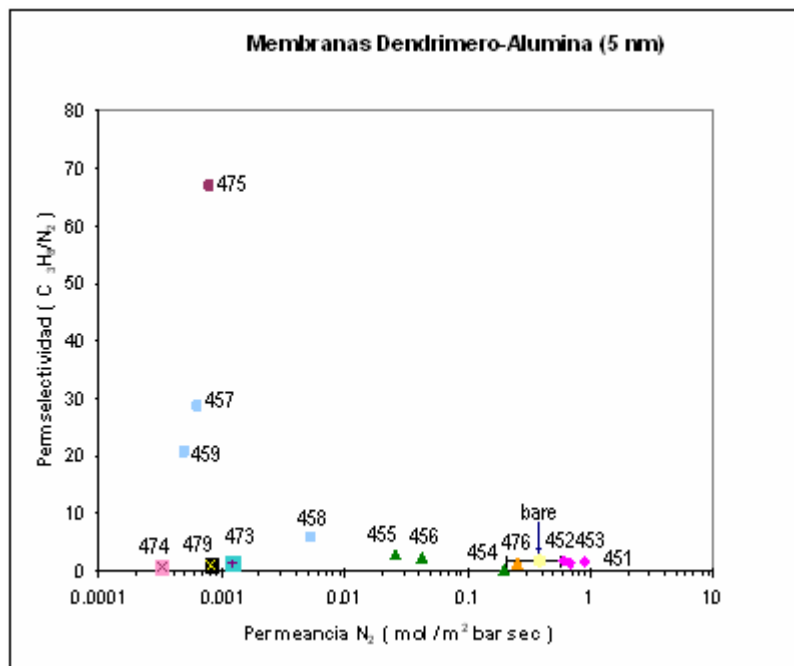


Fig. 4.3. Selectividad C₃H₈/N₂ en función de la permeancia del nitrógeno para todas las Membranas de Alúmina modificadas a 20 psi.

Se alcanzaron valores de selectividad sorprendentes, comparados con los resultados previamente reportados por la literatura [1]. Para la tercera generación del dendrímero se obtuvieron los valores más altos de selectividad; para la membrana 475, fué de 66.94, es decir 37 veces más alta que la membrana inicial de alúmina sin modificación. Los valores de permeancia son mayores para el propano que para el nitrógeno en todos los casos.

En la gráfica 4.4 y 4.5 se encuentran los valores de selectividad obtenidos para las cuatro membranas en las que se permitió el crecimiento del dendrímero hasta la tercera generación. Todas estas membranas, excepto la 458, mostraron valores de selectividad mayores que las membranas de PDMS que son las más utilizadas a nivel industrial para separaciones de gases [1].

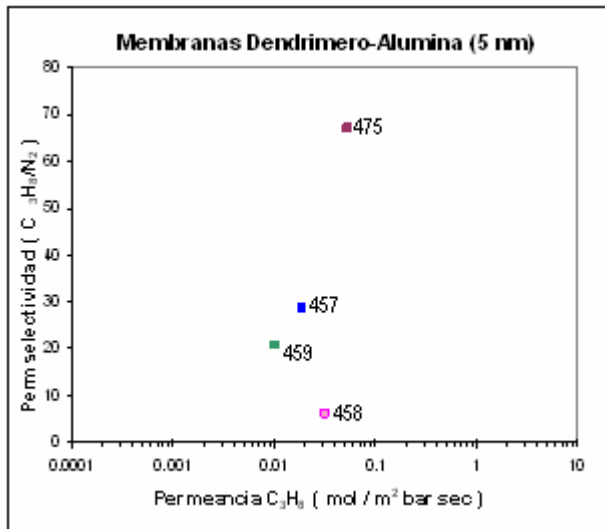


Fig. 4.4 Selectividad C₃H₈/N₂ en función de la permeancia del propano para las cuatro mejores Membranas de Alúmina modificadas a 20 psi

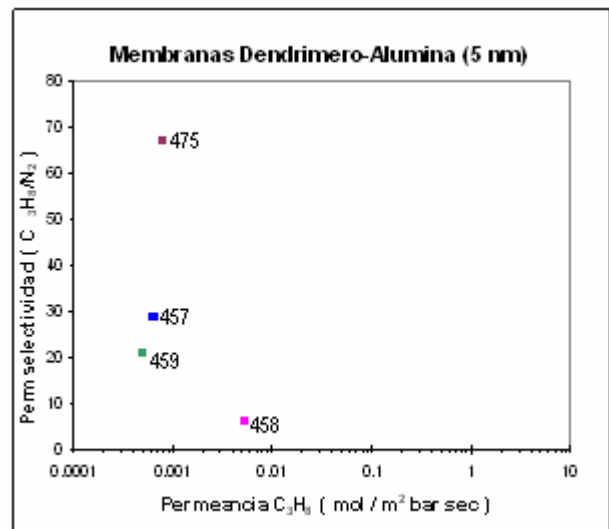


Fig 4.5 Selectividad C₃H₈/N₂ en función de la permeancia del Nitrógeno para las cuatro mejores Membranas de Alúmina modificadas a 20 psi

4.1.1 Efecto de la generación del dendrímero

Los resultados anteriores muestran que la modificación química de la superficie de alúmina con dendrímero mejora el desempeño de la membrana en la separación propano/nitrógeno. A medida que la generación aumentó hasta G3, la selectividad fué mayor.

Con los valores calculados de selectividad propano/nitrógeno para las tres generaciones del dendrímero se verificó el efecto de la cadena lineal dodecilica sobre la solubilidad de estos gases. El grupo funcional alquílico aumenta con el crecimiento del dendrímero y entonces al aumentar también la selectividad de una generación a otra demuestra el gran efecto del grupo funcional sobre la solubilidad del propano. El exitoso desempeño alcanzado por las membranas dendrímero-alúmina, se logró, gracias a la hiper-ramificada estructura del dendrímero, que al ser incorporado a la superficie de la membrana de alúmina incrementa el volumen libre, lo cual favorece el transporte a través de la membrana.

El potencial de las membranas dendrímero-alúmina para la separación de propano y nitrógeno basada en mecanismos de solubilidad fué exitoso, ya que se logró la permeación preferencial del propano sobre el nitrógeno; esto se ve reflejado en los valores calculados de selectividad propano/nitrógeno, que aumentaron hasta 37 veces (membrana 475) respecto a la membrana inicial, con la modificación química.

Los valores obtenidos son excepcionales comparados con resultados alcanzados con membranas puramente poliméricas o membranas con otro tipo de modificación orgánica como el PDMS (poli-di-metil-siloxano) ; uno de los polímeros más utilizados industrialmente en separaciones basadas en solubilidad y con membranas de alúmina modificadas con alquil-tri-clorosilano y longitud de cadena C₁₈. Los valores de selectividad propano/nitrógeno y permeancia de propano para estas membranas se muestran en la tabla (4.2)

Material	C3H8 Permeancia (mol/s.m2.bar)	Selectividad C3H8/N2
PDMS	0.072	18.4
C18	0.044	18.64
G3 (459)	0.010	20.61
G3 (457)	0.032	28.79
G3 (475)	0.052	66.94

Tabla 4.2 Comparación con otro tipo de membranas

Al comparar los resultados obtenidos con el PDMS [37], que es uno de los mejores polímeros actualmente usados en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad; se encontró que las membranas dendrímero-alúmina 459, 457 y 475 mostraron selectividades más altas, 20.61, 28.79 y 66.94 respectivamente. La permeabilidad calculada para todos los casos fué menor que la de los otros tipos de membrana.

Al comparar con las membranas modificadas con oligómeros de cadena C18 [1]; las membranas dendrímero-alúmina mostraron valores más altos de selectividad y permeabilidad. El resultado alcanzado con la membrana 475 es excepcional; ya que se alcanzó una selectividad alta y una permeancia incluso mayor que la C18 y la de PDMS.

Es fundamental el estudio de las condiciones de síntesis de la membrana para determinar que factores influyen en la modificación, con el fin de lograr altas selectividades. La membrana 475 fué sintetizada siguiendo el mismo mecanismo de reacción que las otras membranas de la línea 47, la única diferencia existente respecto a la síntesis de las membranas anteriores, fué que se redujo al máximo el tiempo de contacto de los reactivos con el aire ambiente.

Las alteraciones realizadas en el proceso de síntesis, no mostraron resultados satisfactorios, las selectividades estuvieron cercanas a la de la membrana sin modificación. El tri-etoxi-dimetil-silano genera una estructura con una densidad alta comparada con el tradicional mono-etoxi-dimetil-silano, por esta razón la capa orgánica tiende a bloquear el poro aun cuando se trabaja a menores concentraciones.

Para la membrana 473 en la que se sintetizó la tercera generación del dendrímero sin la limpieza RCA, igualmente, se obtuvo una baja selectividad, esto ocurre debido a que el tamaño del poro de la membrana de alúmina comercial es demasiado pequeño para permitir el libre crecimiento del dendrímero hasta su tercera generación (G3) con la cadena alquílica (C12), por tal razón ocurre un bloqueo del poro, que provoca bajas permeancias y selectividades.

Finalmente se concluyó que el tratamiento de las membranas con el mono-etoxi-dimetil-silano, genera las mejores selectividades, luego de un cuidadoso y exitoso proceso de síntesis; además se reafirma la importancia de la limpieza RCA para aumentar el tamaño del poro y permitir el libre crecimiento del dendrímero.

Los dendrímeros son una opción atractiva y prometedora en la modificación de membranas selectivas basadas en mecanismos de solubilidad; ya que pueden hacerse cambios en su estructura y funcionalidad química fácilmente, logrando alto volumen libre y efectos sobre la solubilidad de ciertas especies según la el objetivo de la separación ; en este caso se logró aumentar la selectividad del propano sobre el nitrógeno, lo cual indica el potencial de éstas membranas para aplicaciones como la remoción especies de alto peso molecular que se encuentran en bajas concentraciones contaminando corrientes de gases ligeros.

4.1.2 Análisis del mecanismo de transporte

En separaciones basadas en mecanismos de solubilidad la meta es lograr una separación preferencial de una de las especies, aprovechando su alta solubilidad en el material de la membrana. Este mecanismo puede ser entendido en forma contraria a las separaciones basadas en difusividad, en los cuales la especie más móvil, generalmente la de menor tamaño molecular, es preferencialmente permeada.

- **Análisis del transporte de Propano en la membrana**

En el caso de separaciones Propano/Nitrógeno, encontramos que el tamaño de las moléculas de propano es mayor comparado con el de las moléculas de Nitrógeno; por tal razón el propano es una especie más fácilmente condensable y por ende más soluble a la membrana.

Si se piensa en un mecanismo de transporte únicamente difusivo a través de la membrana, el propano por poseer moléculas mas grandes debería tener menor permeancia en la membrana, comparado con el Nitrógeno; pero en el rango de presiones en el que se desarrolla el experimento, el propano en todos los casos, presentó una mayor curva de permeancia respecto a la del nitrógeno.

El mecanismo de transporte en la membrana para el Propano está caracterizado por difusión superficial y condensación capilar. Bajo la específica condición experimental de la condensación capilar, el poro puede ser bloqueado por la

sustancia condensable. A bajas presiones la selectividad del propano permanece casi constante, pero a una presión específica, aparece el menisco de líquido de propano en el poro, posteriormente el líquido llena completamente los poros y ocurre un aumento brusco en la permeabilidad del propano. Los resultados anteriores concuerdan con mecanismos estudiados previamente para transporte de propano en membranas [13, 32].

- **Análisis del transporte de Nitrógeno en la membrana**

La permeabilidad del Nitrógeno no se ve afectada significativamente ante el aumento en la caída de presión a través de la membrana. El Nitrógeno por su relativamente pequeño tamaño de moléculas, se transporta principalmente por difusión a través de la membrana.

A continuación en las figuras (4.6) y (4.7) se observa la permeabilidad del propano y del nitrógeno en función de la caída de presión para la membrana sin modificación 451; todas las demás membranas mostraron la misma tendencia (Ver ANEXOS):

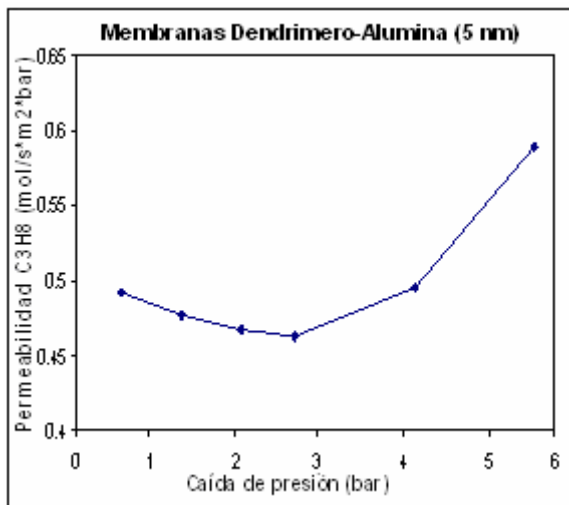


Fig 4.6 Permeabilidad del Propano en función de la caída de presión (Membrana sin modificación química 451)

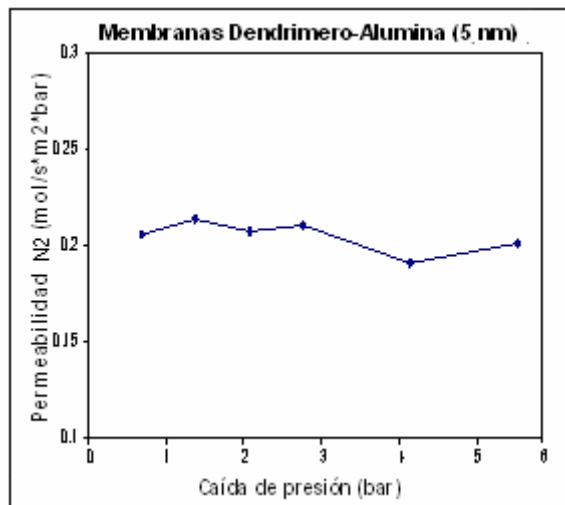


Fig. 4.7. Permeabilidad del Nitrógeno en función de la caída de presión (Membrana sin modificar).

4.2. Permeación de Helio/Nitrógeno

4.2.1 Análisis de la variación del tamaño medio del poro con RCA

Considerando la difusión tipo Knudsen como el mecanismo predominante de transporte a través de la membrana, el radio medio del poro esta dado por:

$$r = \frac{3RTL P_{0,k}}{2\epsilon\mu_k v} \quad (4.1)$$

$P_{0,k}$: Permeancia del gas (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹)

ϵ : Porosidad

μ_k : 1/tortuosidad

r : radio del poro (m)

R : Constante de los gases (J mol⁻¹ K⁻¹)

T : Temperatura (K)

v : velocidad molecular promedio

La velocidad molecular promedio esta dada por

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4.2)$$

Para membranas de γ -alúmina, los valores de los parámetros de la ecuación (4.1) son obtenidos del fabricante y se resumen en la tabla (4.3).

Porosidad	0.5
Tortuosidad	3.93
Grosor de la membrana (μm)	4

Tabla.4.3 Parámetros de la membrana de Alúmina

Con los datos experimentales de la permeancia del Nitrógeno y Helio se calculó el diámetro promedio del poro para las membranas de alúmina 476, 477, 478 y 479 antes y después de la limpieza RCA.

Se encontró que la limpieza RCA provoca un ensanchamiento de los poros de la membrana ocasionando un aumento en la permeancia de la misma.

Es favorable el aumento del tamaño medio del poro que se observa luego de la limpieza RCA debido a que de esta forma se permite que el dendrímero pueda

crecer libremente dentro del poro, y el grupo C12 pueda actuar en la separación. En caso de no efectuar el tratamiento RCA, los nanoporos pueden verse bloqueados por la capa orgánica del polímero y el crecimiento del dendrímero hasta la tercera generación puede verse limitado.

El efecto de la limpieza RCA sobre el tamaño del poro promedio de la membrana se observa en las figuras (4.8) y (4.9)

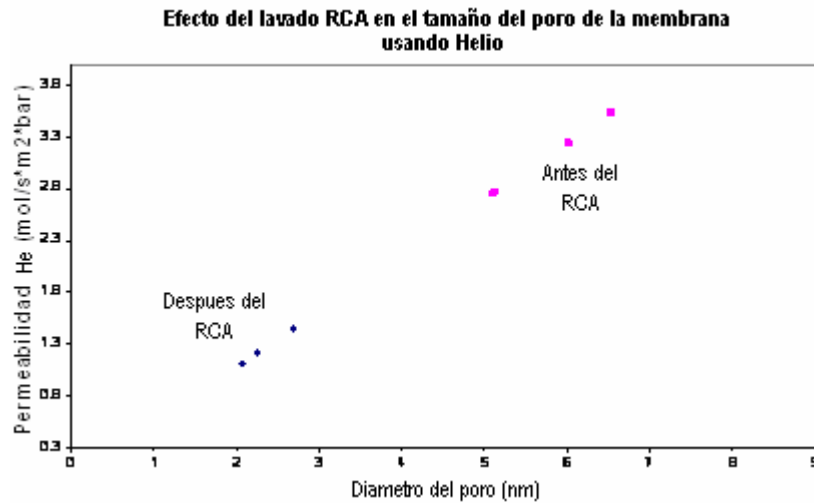


Fig 4.8 Variación del diámetro medio del poro basándose en el transporte de nitrógeno bajo difusión tipo Knudsen en la membrana

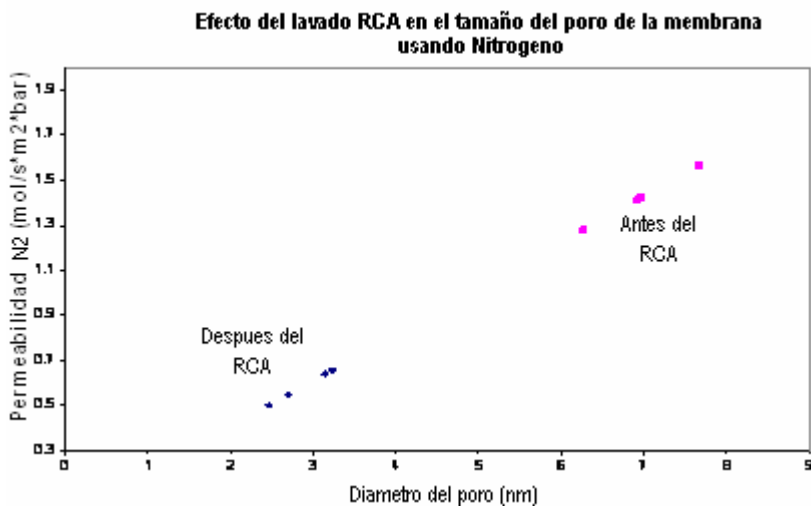


Fig 4.9 Variación del diámetro medio del poro basándose en el transporte de helio bajo difusión tipo Knudsen en la membrana

4.2.2 Análisis del mecanismo de transporte

Las moléculas de Helio y Nitrógeno son pequeñas comparadas con las moléculas de propano, por esta razón presentan una alta movilidad a través de la membranas. El efecto en la solubilidad no es significativo en el transporte; en contraste, los efectos difusivos, controlan el transporte, debido al tamaño de las moléculas, en general los efectos difusivos se vuelven más importantes cuando el tamaño de la molécula disminuye.

La difusión tipo Knudsen fué considerada como mecanismo de transporte predominante para Helio y Nitrógeno, esta consideración se fundamenta en el hecho de que el camino libre medio de las moléculas para Helio y Nitrógeno es 11 y 5 nm respectivamente [13]; aplicando la teoría cinética de los gases al transporte en poros, se sabe que cuando el camino libre de las moléculas de un gas es comparable o mayor que el tamaño del poro, la difusión de las moléculas del gas esta dada por difusión tipo Knudsen.

La selectividad Helio/Nitrógeno puede ser calculada teóricamente asumiendo difusión Knudsen como la raíz cuadrada de la relación de los pesos moleculares de los gases, así:

$$\alpha_{i,j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (4.3)$$

Para Helio/Nitrógeno la selectividad ideal de Knudsen es 2.65.

Experimentalmente se calcularon las selectividades para las membranas 476 a 479, antes y después del tratamiento RCA, como se puede ver a continuación:

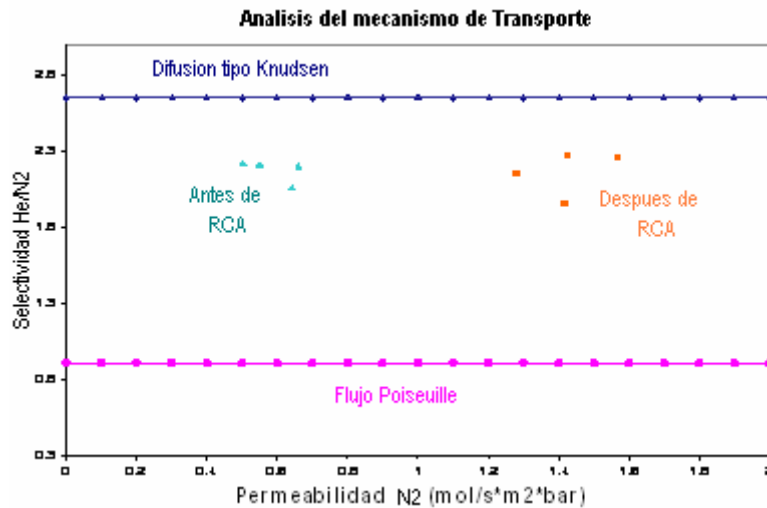


Fig 4.10 Análisis del mecanismo de transporte en la membrana de alúmina antes y después del tratamiento RCA

Se puede observar que la selectividad obtenida experimentalmente presenta un valor menor al teórico, esta desviación indica que el mecanismo de difusión no se basa solamente en el tipo Knudsen. El valor teórico de la selectividad para la difusión tipo Poiseuille es 0.91.

Se encontró que el mecanismo de transporte de los gases Helio y Nitrógeno a través de las membranas de alúmina antes del crecimiento de dendrímeros sobre su superficie es una combinación de difusión tipo Knudsen y Flujo viscoso o Poiseuille. Sin embargo el mecanismo predominante es la difusión tipo Knudsen.

Las membranas de alúmina presentan un valor de selectividad Helio/Nitrógeno menor al valor teórico debido a que presentan defectos tipo Pinhole [13]. Estos defectos se originan en la síntesis de la membrana, ocurre que no todos los poros en la membrana presentan exactamente el mismo tamaño y aquellos poros que quedan con un diámetro muy grande ocasionan que la selectividad disminuya.

4.3 Análisis de la microestructura de la membrana

Las membranas de alúmina tienen un soporte macroporoso de α -alúmina con 2mm de ancho y un tamaño de poro promedio de $10\mu\text{m}$. El soporte macroporoso está cubierto por dos capas adicionales de α -alúmina con diámetros de poro promedio de 0.8 y $0.2\mu\text{m}$ respectivamente.

La capa final tiene un ancho de $4\mu\text{m}$, es una capa de γ -Alúmina con tamaño medio de poro de 5nm y 50% de porosidad. La figura (4.11) muestra una imagen de la vista transversal de la membrana, tomada con el Scanning Electron Micrograph (SEM).

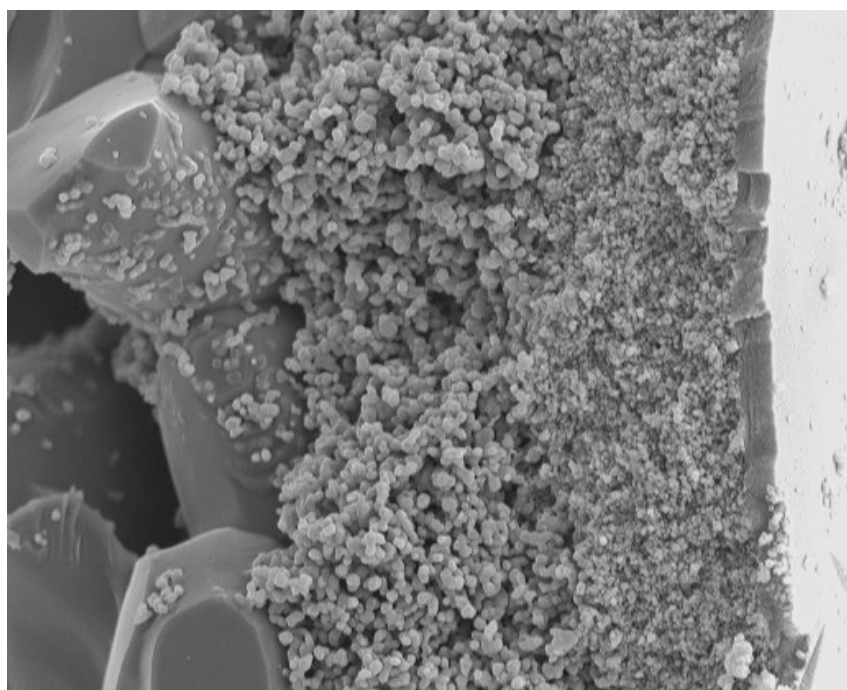


Fig. 4.11 Imagen transversal de la membrana (SEM)

La distribución de poros en la membrana no es totalmente uniforme, en la figura del SEM se pueden observar de derecha a izquierda la capa activa de 5nm (γ -Alúmina), luego las dos capas de transición y finalmente el soporte macroporoso de (α -alúmina) de la membrana de alúmina.

5. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar una nueva clase de membrana híbrida nanocompuesta por Dendrímeros sobre una matriz mesoporosa de Alúmina, se evaluó su desempeño en separaciones basadas en mecanismos de solubilidad para los gases Propano-Nitrógeno y se analizó el efecto del tratamiento RCA usando Helio y Nitrógeno en experimentos de permeación de gases. Se llegó a las siguientes conclusiones:

- Los valores obtenidos de selectividad Propano/Nitrógeno con la tercera generación de los dendrímeros basados en melamina, muestran que estos nanomateriales constituyen una opción novedosa para la modificación de membranas inorgánicas utilizadas en separaciones de gases. Se alcanzó una selectividad casi 4 veces mayor (membrana 475) que la reportada para membranas poliméricas de PDMS, las cuales son las más usadas industrialmente en la actualidad, sin producirse una pérdida significativa de permeancia.
- Los dendrímeros permitieron proporcionar a la membrana un relativamente alto volumen libre con su ramificada estructura y funcionalidad química con el grupo funcional dodecílico, favoreciendo de esta forma el transporte selectivo y la solubilidad del propano.
- El mecanismo de transporte de masa para Nitrógeno y Helio a través de la membrana correspondió predominantemente a la difusión tipo Knudsen, con una pequeña contribución del flujo Poiseuille. El propano presentó un mecanismo de transporte más complejo que resultó una combinación de difusión superficial y condensación capilar.
- El tratamiento RCA garantiza un aumento en el tamaño de los poros de la membrana inicial de alúmina, el cual permite el libre crecimiento del dendrímero hasta su tercera generación, evitando de esta forma que el poro se bloquee por la capa orgánica que crece sobre la membrana inorgánica.

6. RECOMENDACIONES

- Para evaluar el comportamiento y permeancia de la membrana, se recomienda analizar el problema mediante una simulación dinámica, aplicando termodinámica estadística.
- Se recomienda analizar membranas inorgánicas de sílica modificadas con dendrímeros para comparar y evaluar su desempeño respecto a las membranas inorgánicas de Alúmina.
- En este trabajo se evaluaron las membranas híbridas sintetizadas en separaciones de gases, se recomienda evaluar el mismo tipo de membranas en otras separaciones.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] JAVAID, Asad. Membranes for Solubility – based separation applications, Journal Chemical Engineering, 2005.112: p.219-226.

[2] KOROS, W.J. and G.K. Fleming, Membrane –Based Gas Separation. Journal of Membrane Science, 1993.83(1) p. 1-80.

[3] STERN, S.A. Polymers for Gas Separation-The Next Decade. Journal of Membrane Science, 1994.94: p. 1-65.

[4] JAVAID, Asad, et al. Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes. Journal of Membrane Science, 2001. 187: p. 141-150.

[5] FREEMAN, B. and I. Pinnao, Separation of gases using solubility-selective polymers. Trends in Polymer Science, 1997. 5(5): p.167-173.

[6] MARTÍNEZ, Laura. Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas, 1999

[7] CORNELIUS, Chris, et al. Hybrid organic-inorganic membranes, J. Separation Purification Technology, 2001.25: p.181-193.

[8] MOORE, Moore. Non- ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes, Journal Molecular structure, 2005.739: p. 87-98.

[9] YOO, Sukjoon. Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes from Highly Ordered Mesoporous Thin Films for Solubility-Based separations. Preliminary examination of PHD project. Texas A&M University

[10] JAVAID, Asad, et al. Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes. Part II. Mixed gas permeation of 5nm alumina membranes modified with octadecyltrichlorosilane, Journal of Membrane Science, 2003.215: p. 157-168.

[11] JAVAID, Asad, et al. Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes. Part III. Effects of synthesis conditions, Journal of Membrane Science, 2005. 246: p. 181-191.

[12] PETERSON, Bo. Hyperbranched Polymers-Unique Design Tools for multi property control in resins and coatings.

[13] YOO, Sukjoon, FORD, David and SHANTZ, Daniel. Synthesis and Characterization of Uniform Alumina-Mesoporous Silica Hybrid Membranes. Langmuir 2006, 22,1839-1845.

[14] GONZALEZ, Claudio. Caracterización de flujos gaseosos en membranas asimétricas de alúmina.

[15] ZHANG, Wen and SIMANEK, Eric. Dendrimers based on Melamine. Divergent and orthogonal, Convergent Syntheses of a G3 Dendrimer. Organic Letters 2000, vol 2, 843-845.

[16] SIMANEK, E. and GONZALEZ, Dendrimers: Branching out of polymer chemistry. Journal of Chemical Education, 2002. 79. p: 1222-1231.

[17] PICASSO. Gino I. Combustión Total Del Metano Con Ayuda De Una Membrana Impregnada De γ -Fe₂O₃). TECNIA Vol. 13 No 2 Diciembre, 2003.

[18] BACHMAN, Mark. RCA-1 Silicon Wafer Cleaning, INRF application note, 1999.

[19] PANDEY, Pratibha and CHAUHAN. Membranes for Gas Separations. Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 853-893.

[20] MARZOUQS. Determining Pore size distribution of Gas Separation Membranes from Adsorption Isotherm Data. Energy Sources, Ed. Taylor & Francis vol. 21 p-31-38.1999.

[21] MEINEMA, H. Ceramic membranes for Gas Separation. Recent Developments and state of Art. High-Performance Ceramics, Vol. 54 (2005).

[22] CORNELIUS, C; HIBSHMAN, C. and MARAND, Eva. Hybrid Organic-Inorganic membranes. Separation and Purification Technology 25 (2001) 181-193.

[23] GUIZARD, Christian; BAC, A. and HOVNANIAN, N. Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties, Separation and Purification Technology, 25 (2001) 167-180.

[24] PALACIO, Laura. Técnicas de Caracterización de membranas. Biblioteca virtual Miguel de Cervantes Saavedra.

[25] Elsevier (2000): Profile of the international membrane industry, market properties to 2005. Second edition 2000, ISBN 1-85617-374-7

[26] GRAHAM, "On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. Part I. Action of a Septum of Caoutchouc". T. Phil. Mag. 1866; 32401.

[27] FICK, "Ueber diffusion," A. Ann. Phys. Chem. 1855; 94: 39.

[28] KARPLUS, Die Bestimmung der Porenverteilung nach ihrer Größe in Filtern und Ultrafiltern H. Kolloidz 1933; 63:277.

[29] KESTING, R. Synthetic polymeric membranes. New York: Wiley, 1985.

[30] STERN, S. Wang. Countercurrent and cocurrent gas separation in a permeation stage. Comparison of computation methods . J. Membr. Sci. 1978; Vol 4.

[31] KOROS, Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes . Journal membr. Of Sci. 1996; 112

[32] STOITSAS, K. Alumina And Silica Nanoporous membranes For Gas Separation Applications. 2004, Workshop of CPERI.

[33] BENES, N. NIJMEIJER, A. VERWEIJ, H. Microporous silica membranas.335-372 in; Recent advanced in gas separation by microporous ceramic membranas. Ed. Kanellopoulos (2000). Elseiver.

[34] MILLER, J. KOROS, W. The formation of chemically modified alumina microporous membranas, Sep. Sci. Technol. 25 (1990) 1257.

[35] MILLER. Transport of Native and chemically modified Gamma-alumina membranas. Department of Chemical Engineering. University of Texas at Austin, Austin, TX, 1992.

[36] EPSTEIN, N. On the tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. Chem. Eng. Sci.,44,777-779. 1989.

8. ANEXOS

ANEXO A CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LOS MECANISMOS DE TRANSPORTE, PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN EN MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES.

Permeación de gases en membranas

La permeación de gases es un nuevo tipo de proceso de separación con membranas no-porosas y semipermeables. En este proceso un alimento gaseoso es fraccionado en dos corrientes: permeado y no-permeado, respectivamente. El transporte a través de la membrana ocurre por un mecanismo de solución-difusión y la selectividad de la membrana se basa en las velocidades de permeación relativas entre los diferentes componentes de la mezcla gaseosa; cada componente transportado en la membrana presenta una velocidad de permeación característica, que es función de la capacidad de disolución y difusión a través del material de la membrana.

Teoría de transporte de gases en membranas

Las separaciones de gases a través de membranas ocurren debido a las diferencias en la permeabilidad de las especies a través del material de la membrana. La difusión de un gas a través de la membrana puede ser expresada por la primera ley de Fick:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (1)$$

Donde J es el flujo de masa por unidad de área (flux) que atraviesa la membrana, D es el coeficiente de difusión y (dC/dx) es el gradiente de concentración. En estado estable el “flux” es constante; asumiendo que el coeficiente de difusividad es constante, la ecuación (1) puede ser integrada para dar:

$$J = D \left(\frac{C_0 - C_l}{l} \right) \quad (2)$$

Donde C_0 y C_l son las concentraciones del gas en los límites de la membrana, y l es el ancho de la membrana.

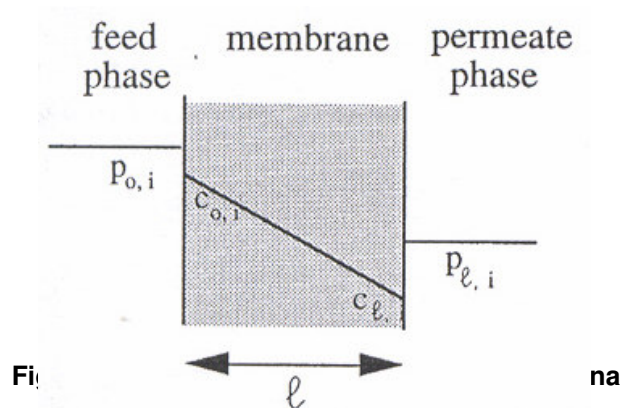
A bajas presiones la ley de Henry es adecuada para expresar la concentración del gas en la membrana.

$$C = S * p \quad (3)$$

donde S , es la constante de solubilidad de Henry y p es la presión del gas, sustituyendo en (2) obtenemos:

$$J = DS \left(\frac{p_0 - p_l}{l} \right) = \bar{P} \left(\frac{p_0 - p_l}{l} \right) \quad (4)$$

donde \bar{P} es la permeabilidad del gas. La permeabilidad de una especie a través de la membrana es definida como el producto de su solubilidad y difusividad [2,3].



Otro parámetro importante en este tipo de separaciones es la selectividad; por ejemplo en la mezcla binaria de A y B, la selectividad de A sobre B es dada por:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} * \frac{S_A}{S_B} \quad (5)$$

donde P_i es la permeabilidad del componente i , D_i es la difusividad del componente i y S_i es la solubilidad del componente i .

De acuerdo a la ecuación (5), en la separación de gases con membranas, la selectividad está definida como la relación de las permeabilidades individuales de los gases y la selectividad puede ser vista como una función de diferencias de

solubilidad y difusividad [1]. Estas propiedades son generalmente función del material de la membrana, la temperatura y la concentración de cada especie a través de la membrana [4].

La mayoría de las separaciones de gases con membranas son actualmente basadas en mecanismos de difusión, pero las separaciones basadas en diferencias de solubilidad son preferibles para aplicaciones industriales y ambientales. Separaciones basadas en diferencias de difusividad son generalmente empleadas para especies químicamente similares como Oxígeno y Nitrógeno, donde la diferencia de solubilidad es mínima y por lo tanto la separación ocurre por la permeación preferencial de la especie de menor tamaño.

En el proceso de permeación de gases, el gas alimentado a alta presión contiene sustancias de bajo peso molecular ($M < 50$) que van a ser separadas de pequeñas cantidades de especies de alto peso molecular; el otro lado de la membrana es mantenido a una presión mucho más baja que generalmente es la presión atmosférica. Si la membrana es densa, las sustancias de bajo peso molecular son selectivamente absorbidas y luego transportadas a través de la membrana por uno o más mecanismos, por tal razón la permselectividad de la membrana, depende tanto de la absorción como de la velocidad de transporte a través de ella. Usualmente todos los mecanismos son formulados en términos de gradientes de presión parcial o de fugacidad como fuerza impulsora por medio de un modelo de disolución-difusión. Los gases se transportan a través de un camino tortuoso con pequeños poros; la tortuosidad del camino tiene dos efectos: aumento de la longitud del poro y reducción el ancho promedio del poro. [36]

En membranas meso-porosas se puede distinguir principalmente cuatro mecanismos de transporte: difusión Knudsen, difusión viscosa o de Poiseuille, difusión superficial y condensación capilar. Normalmente, en operaciones con gradiente de presión, las contribuciones más importantes son la difusión viscosa y

difusión Knudsen. En condiciones de meso-porosidad la contribución de difusión tipo poiseuille es menor del 1% generalmente.

Difusión tipo Knudsen

Según la teoría cinética de los gases, cuando el recorrido medio de las moléculas es mucho mayor que el radio de poro del medio poroso ocurre la difusión tipo Knudsen; en este mecanismo, las moléculas colisionan más a menudo con las paredes de los poros que consigo mismas. La selectividad ideal de Knudsen, es inversa al la raíz cuadrada de los pesos moleculares de los gases a separar.

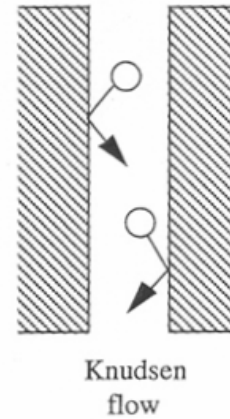


Fig. A.2 Difusión Knudsen

La difusión tipo Knudsen puede ser considerada como el mecanismo predominante para el transporte de gases, de bajo peso molecular como Nitrógeno y Helio, a través de membranas meso-porosas.

La permeabilidad de los gases a través de la membrana considerando el mecanismo de transporte como difusión tipo Knudsen, esta dada por la ecuación:

$$P_{0,k} = \frac{2\varepsilon\mu_k rv}{3RTL} \quad (6)$$

$P_{0,k}$: Permeancia ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)

ε : Porosidad de la membrana

μ_k : “Factor de forma”, es el inverso de la tortuosidad de la membrana

r : Radio medio de los poros (m)

R : Constante de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Temperatura (K)

v : velocidad molecular promedio

La velocidad molecular promedio está dada por:

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (7) \quad \text{donde } M \text{ es el peso molecular del gas (kg.mol}^{-1}\text{)}.$$

Difusión Viscosa o Poiseuille

El flujo viscoso se presenta en materiales con tamaños de poros no tan estrechos, su efecto es pequeño en materiales nano-porosos pero empieza a ser significativo rápidamente cuando se incrementa el tamaño medio del poro.

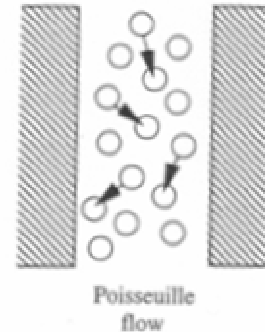


Fig. A.3 Difusión Poiseuille

En este mecanismo de transporte encontramos que el camino medio libre de las moléculas es muy pequeño comparado con el tamaño medio del poro.

En general se presenta flujo por difusión viscosa cuando el radio medio del poro es mayor a 10µm.

La permeancia de la membrana asumiendo flujo viscoso puede ser calculada usando la ecuación (8)

$$P_{0,k} = \frac{\epsilon \mu_k r^2}{8RT\eta L} P_m \quad (8)$$

$P_{0,k}$: Permeancia ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)

ϵ : Porosidad de la membrana

μ_k : “Factor de Forma”, es el inverso de la tortuosidad de la membrana

r : Radio medio de los poros (m)

R : Constante de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Temperatura (K)
 P_m : Presión media (Pa)
 η : Viscosidad del gas (N s m^{-2})

Condensación Capilar

La condensación capilar es una forma de flujo superficial, donde uno de los gases es un gas condensable y el otro no. La permeabilidad del condensado a través de los conductos porosos es 20-50 veces más alta que la permeabilidad de la fase gaseosa.

Existe una cierta presión crítica, en la que los poros se llenan completamente por el gas condensable, debido a la formación de un menisco entre los dos extremos del poro, el transporte de masa toma lugar a través de un flujo hidrodinámico impulsado por la diferencia de presión capilar entre los dos extremos del poro.

De esta forma el gas es comprimido a líquido en la membrana meso-porosa al ser expuesto a un gradiente de presión, convirtiéndose así, en la especie más permeable y facilitando la separación de las especies gaseosas y alcanzando alta selectividad en la membrana.

Separaciones basadas en mecanismos de solubilidad

En separaciones basadas en mecanismos de solubilidad, la especie más soluble permea preferencialmente a través de la membrana. De esta manera es posible la permeación preferencial de la molécula de más alto peso molecular escogiendo el material de la membrana, de manera que la molécula más condensable tenga la mayor solubilidad, dejando a las especies ligeras atrás.

Este tipo de separaciones ha atraído especial atención y es considerada más eficiente en aplicaciones donde especies de alto peso molecular se encuentran en

bajas concentraciones contaminando corrientes de gases ligeros como la remoción de hidrocarburos pesados de aire o gas natural , la recuperación de componentes orgánicos volátiles de efluentes industriales y otros; en estos casos solo un mínimo porcentaje del alimento atravesará la membrana, reduciendo sustancialmente el área de la membrana que se debe usar y los costos de operación [5].

Un material óptimo para una separación basada en solubilidad debe combinar las propiedades de los materiales poliméricos e inorgánicos para proveer la adecuada afinidad química y volumen libre para aplicaciones específicas; se espera que estos nuevos materiales híbridos sean resistentes al hinchamiento gracias a la contribución inorgánica y provean un excelente desempeño en cuanto a solubilidad y selectividad, debido al material orgánico.

Membranas Inorgánicas

Las membranas inorgánicas tienen una estructura de poro bien definida la cual depende de su proceso de fabricación. Los poros, en las membranas, pueden ser clasificados de acuerdo a su tamaño como macroporos (>500 Å), mesoporos (500-200 Å) o microporos (< 200 Å).

Las membranas inorgánicas se caracterizan por poseer una gran estabilidad química, mecánica y térmica. Son capaces de soportar elevadas temperaturas de hasta 800 °C, límite muy por encima del de las membranas poliméricas (300 °C).

Se pueden distinguir tres tipos de membranas inorgánicas: membranas metálicas, de vidrio y cerámicas. Las más utilizadas e importantes para este trabajo son las membranas cerámicas, estas han sido ampliamente estudiadas y poseen un gran campo de aplicación.

El proceso de fabricación de membranas inorgánicas se basa en la combinación de un metal (generalmente aluminio, titanio o zirconio) con un no metal, formando

óxidos, nitruros o carburos; de las cuales, las más utilizadas son las de óxidos metálicos, principalmente de aluminio (α - o γ - Al_2O_3).

La característica más importante de las membranas inorgánicas es la alta estabilidad química; son estables frente a variaciones del pH, siendo capaces de soportar casi todos los disolventes orgánicos [6]. Las membranas inorgánicas pueden alcanzar altas permeabilidades e incluso ser altamente selectivas cuando ciertos mecanismos de transporte son dominantes. Sin embargo, su comportamiento es fuertemente dependiente de las variables del proceso; especialmente presión, temperatura y composición del alimento [4].

Membranas de Alúmina

Las membranas de alúmina son producidas comúnmente por el método de sol-gel. Las membranas microporosas de alúmina comerciales consisten en un sistema de tres capas, el soporte es preparado con α -alúmina, la capa intermedia, y la capa principal de γ -alúmina.

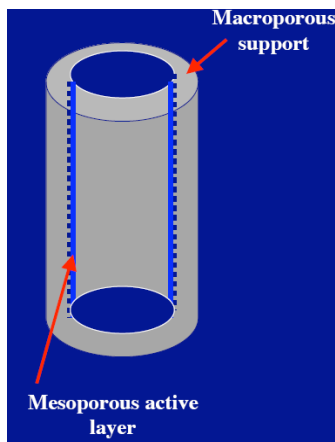


Fig. A.4. Membrana de Alúmina sin modificación

Las membranas de alúmina tienen una estructura asimétrica; esta estructura asimétrica fué la base de la primera membrana cerámica usada en ultrafiltración y microfiltración, desarrollada por “Oak Ridge Nacional Laboratory” a mediados del año 1960.

Membranas Poliméricas

Los polímeros son sustancias formadas por una repetición ordenada de monómeros orgánicos que dan lugar a sustancias de alto peso molecular con estructuras más o menos complejas. Las propiedades más relevantes de éstos materiales son la estereo-isomería, flexibilidad de la cadena, peso molecular medio, interacciones entre las cadenas, estado térmico, la cristalinidad, su estabilidad térmica y química, sus propiedades mecánicas, entre otros.

Los polímeros constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas [6]. El material polimérico, comparado con el material inorgánico tiene relativamente bajo desempeño en separaciones, pero debido a la flexibilidad en su procesamiento y bajo costo, continúa siendo una atractiva opción y el material dominante para diversas aplicaciones industriales [7].

En los polímeros, la selectividad es menos dependiente de las condiciones del flujo de alimento, pero a su vez éstos tienden a presentar bajo volumen libre por el alto peso molecular y el entrecruzamiento entre las cadenas, que restringen el transporte [2,3]. Esto conduce a bajas permeabilidades y una alta difusividad de las moléculas más pequeñas frente a las más grandes [4], desfavoreciendo la separación basada en solubilidad.

Otra de las desventajas de los polímeros es la baja estabilidad térmica y química. Los polímeros no pueden soportar condiciones extremas de temperatura y presión, ni la acción de solventes orgánicos. En adición a todo esto los polímeros tienden a sufrir hinchazón, lo cual reduce su selectividad en la permeación de mezclas multicomponentes. En general volumen libre y flexibilidad son necesarios para que una membrana sea altamente selectiva.

Membranas Híbridas

La membrana ideal es altamente selectiva y muy permeable [8]. Una alternativa para lograr este óptimo desempeño es diseñar membranas que combinen las mejores características de ambos materiales: inorgánico y polimérico. Un método para la generación de membranas híbridas orgánico-inorgánicas es la derivación superficial sobre sustratos inorgánicos, de sustratos orgánicos [1]. Con esta aproximación se tiene la posibilidad de crear materiales con específicas características, para así obtener mejores desempeños frente a las membranas puramente poliméricas e inorgánicas, en separaciones basadas en solubilidad. Su importancia radica en que provee la posibilidad de controlar la actividad química de la superficie y el volumen libre de la membrana simultáneamente [4].

Dendrímeros

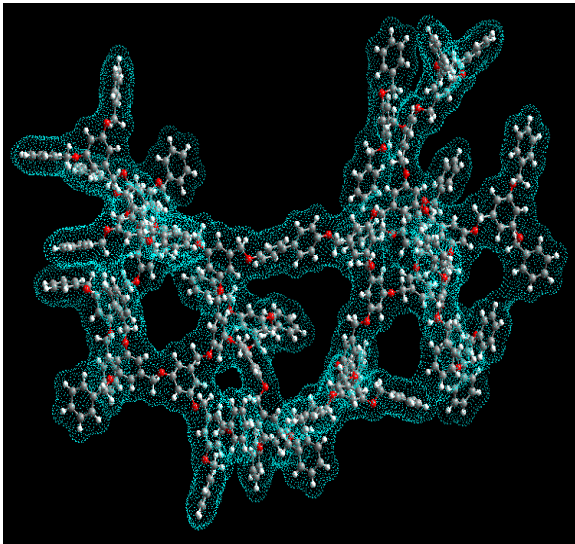


Fig. A.5 Estructura dendrítica

Este tipo de polímeros ha atraído especial atención durante los últimos años por su inusual, globular, no entrecruzada y perfectamente ramificada estructura y su tamaño bien definido [2p]; su tamaño puede ser alterado con exacta similaridad química de generación en generación; cada generación representa un paso repetido cuando se está construyendo la estructura de cierto tamaño de un dendrímero.

Generalmente el estudio de los polímeros se ha enfocado en el estudio de polímeros de cadena lineal, pero una novedosa clase de macromoléculas es ahora una interesante opción para numerosas aplicaciones: *los dendrímeros*. Los dendrímeros son polímeros altamente ramificados con dimensiones entre uno y diez nanómetros

Otra característica importante de los dendrímeros son las modificaciones químicas a las cuales pueden someterse cambiando el grupo funcional terminal de su estructura. El grupo funcional modifica su comportamiento químico, es decir influye en su desempeño aumentando o disminuyendo la solubilidad de las especies que atraviesan la membrana. Esta característica depende del tipo de moléculas que permean la membrana y la afinidad química entre éstas y el grupo funcional.

El número de grupo funcionales terminales aumenta en función de la generación. Con base a lo anterior los dendrímeros pueden ser una útil opción para separaciones basadas en solubilidad, ya que es posible modificar su desempeño realizando sencillas modificaciones en su arquitectura molecular y química, gracias a su diversidad estructural y química.

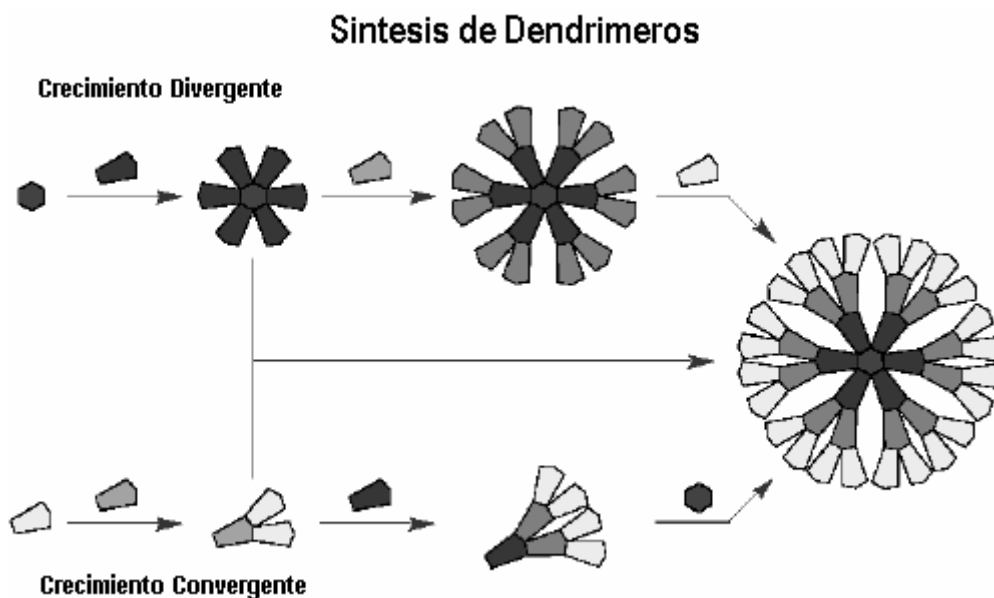


Fig. A.6 Mecanismos de Crecimiento de Dendrímeros

La mayoría de las síntesis de dendrímeros, involucran reacciones alternadas de crecimiento y activación. Existen dos tipos de crecimiento en cuanto a dendrímeros, la primera es el crecimiento divergente, en el cual el dendrímero crece hacia afuera de la base, una generación se da cuando la base reactiva reacciona con unidades monoméricas, el resultado proporciona una estructura con

grupos no reactivos en la periferia, por lo que es necesario realizar una activación de la superficie posteriormente para darle continuidad al crecimiento, el dendrímero crece divergentemente en el espacio; en el crecimiento divergente las unidades monoméricas se van ligando secuencialmente y finalmente se unen para formar el dendrímero en torno a la base.

Caracterización de membranas

La caracterización de una membrana es el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas. Lo que se persigue en la caracterización de una membrana es la predicción de su potencial frente a un proceso dado, para lo cual es necesario conocer el mayor número de parámetros estructurales como su morfología, tamaño medio de los poros, tortuosidad, porosidad, entre otros y parámetros funcionales como permeabilidad, factores de separación, etc. Para determinar todos estos parámetros se dispone de una serie de técnicas experimentales de caracterización más o menos complejas, que nos permiten evaluar diversas propiedades de las membranas.

Una de las técnicas más importantes es la Microscopía Electrónica, con la cual se pueden obtener imágenes de la superficie y/o de una serie de cortes transversales y/o longitudinales de la membrana. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos; esto produce una gran cantidad de interacciones entre el material y el rayo electrónico las cuales permiten identificar los materiales presentes en la muestra así como la caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño de poro medio, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana o de sus diversas capas constitutivas, entre otras.

Clásicamente se han utilizado dos modos de operación en la microscopía electrónica: microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron microscopy). Actualmente hay otro nuevo modo denominado microscopía electrónica de barrido de efecto de campo (FESEM, Field Effect Scanning Electron Microscopy), etc.

En la primera de ellas se utiliza un haz de electrones de entre 100 y 200 keV, obteniéndose la imagen de la diferencia de la dispersión, tanto elástica como inelástica, del haz de electrones, al atravesar zonas con distinta configuración física o composición química.

Para las imágenes SEM se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra; en este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV. Los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde 20X hasta 10^5 X, dando imágenes con una gran profundidad de campo, que proporcionan una valiosa información sobre la textura de las partículas. La máxima resolución del TEM es $\sim 0.3-0.5$ nm, mientras que para el SEM es 10 veces mayor, usándose en ambos casos un haz de electrones altamente energéticos. Cuando se usa el TEM, el espesor de la muestra debe ser del orden de las $0.05 \mu m$ mientras que para el SEM la calidad de la imagen no va a estar afectada por el espesor de la muestra.

ANEXO B.

MECANISMO DE LA REACCIÓN DE PROPAGACIÓN DEL DENDRÍMERO

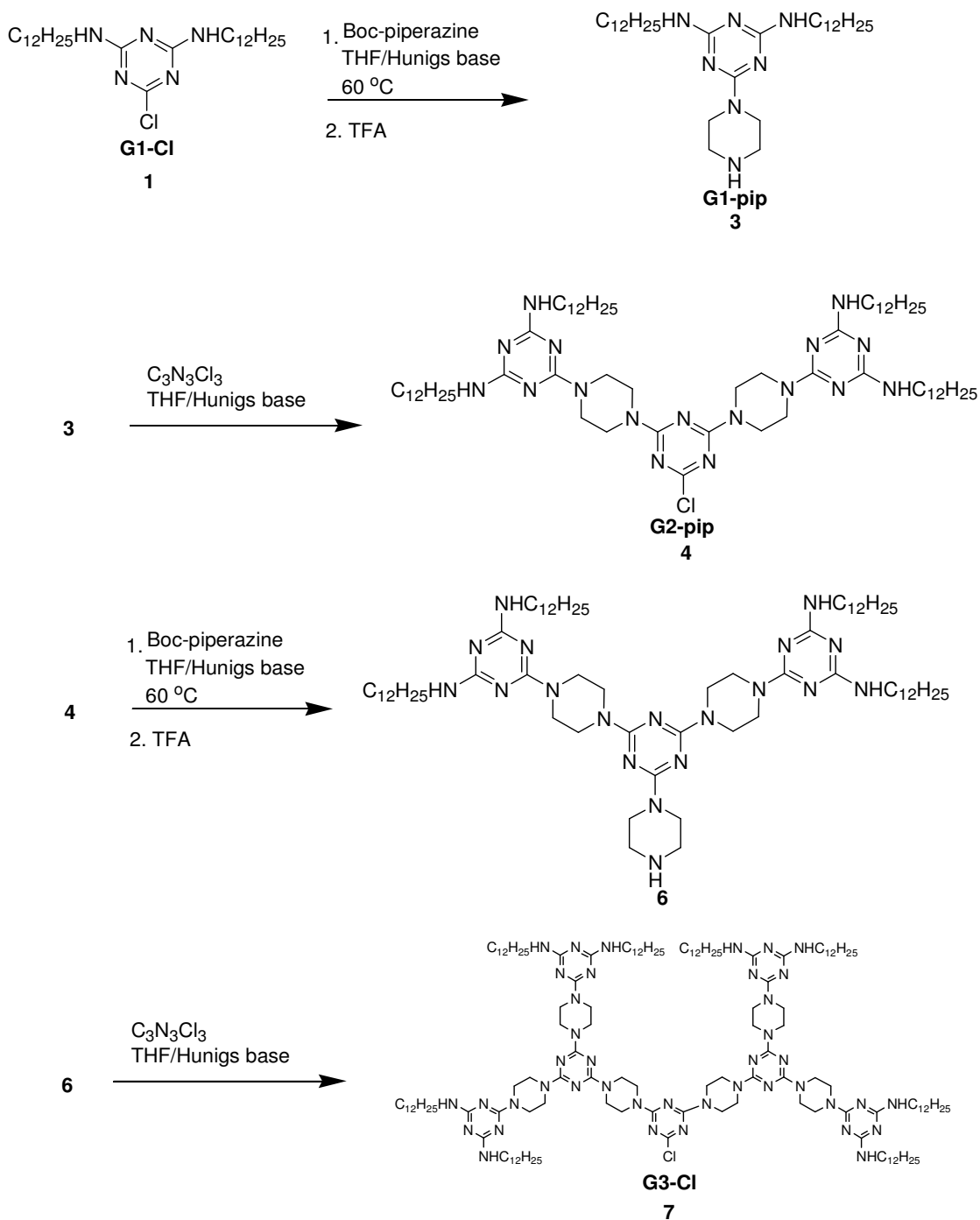


Fig. A.7 Síntesis de Dendrimeros basados en melamina

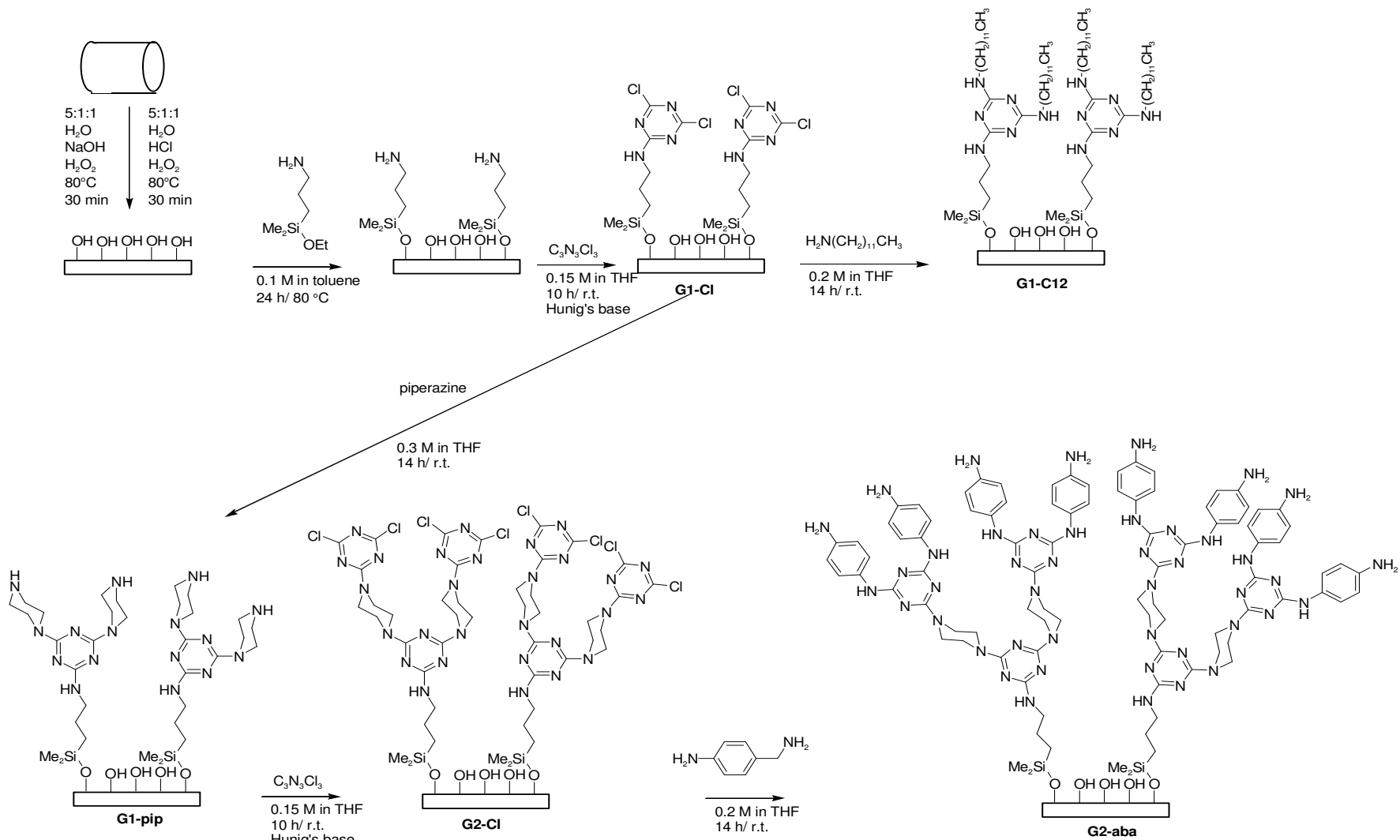


Fig. A.8 Reacción de propagación del dendrímero sobre la membrana.

ANEXO C.
TABLAS DE PERMSELECTIVIDAD DE PROPANO/NITRÓGENO
PARA LA MEMBRANA SIN MODIFICACIÓN A 20 PSI

- **Membranas 451-459**

Membrana	Permeancia N₂ (mol/sec m² bar)	Permeancia C₃H₈ (mol/sec m² bar)	Selectividad (C₃H₈/N₂)
451	0.213	0.268	1.26
452	0.213	0.315	1.48
453	0.290	0.477	1.65
454	0.416	0.736	1.77
455	0.369	0.639	1.73
456	0.341	0.553	1.62
457	0.422	0.726	1.72
458	0.250	0.431	1.72
459	0.331	0.514	1.55
Promedio	0.316	0.518	1.61
STDEV	0.08	0.17	0.16

- **Membranas 471-479**

Membrana	Permeancia N₂ (mol/sec m² bar)	Permeancia C₃H₈ (mol / m² bar sec)	Selectividad (C₃H₈/N₂)
471	0.811	1.163	1.43
472	0.786	1.595	2.03
473	0.732	1.466	2.00
474	0.746	1.485	1.99
475	0.718	1.245	1.74
476	0.696	1.360	1.95
477	0.571	1.008	1.77
478	0.553	1.009	1.82
479	0.641	1.096	1.71
Promedio	0.695	1.270	1.83
STDEV	0.09	0.22	0.19

ANEXO D.
TABLAS DE PERMSELECTIVIDAD DE PROPANO/NITROGENO
PARA LA MEMBRANAS MODIFICADAS EXITOSAS A 20 PSI

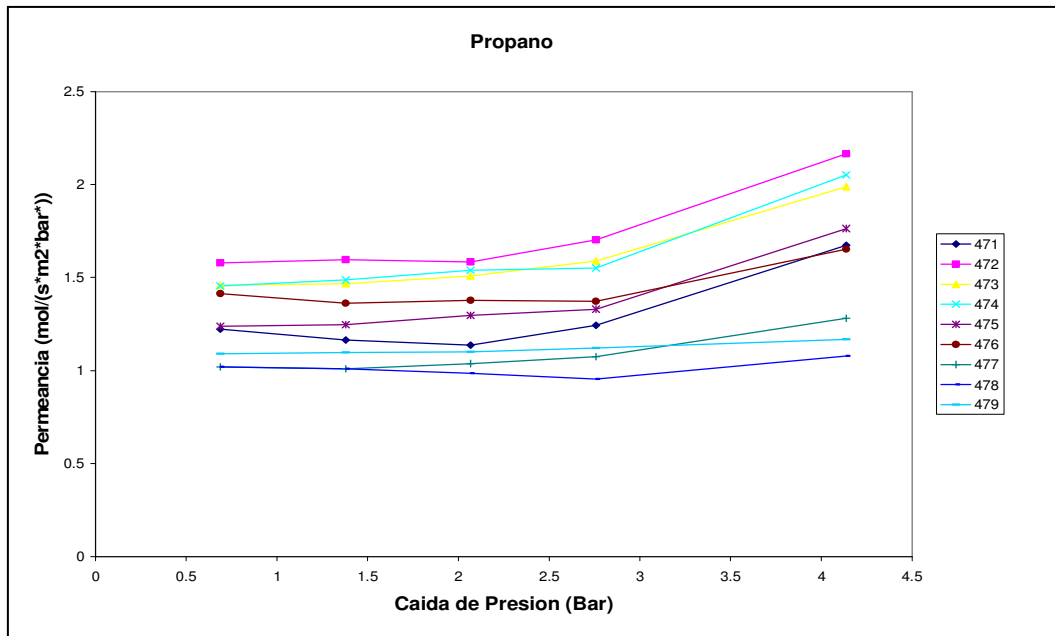
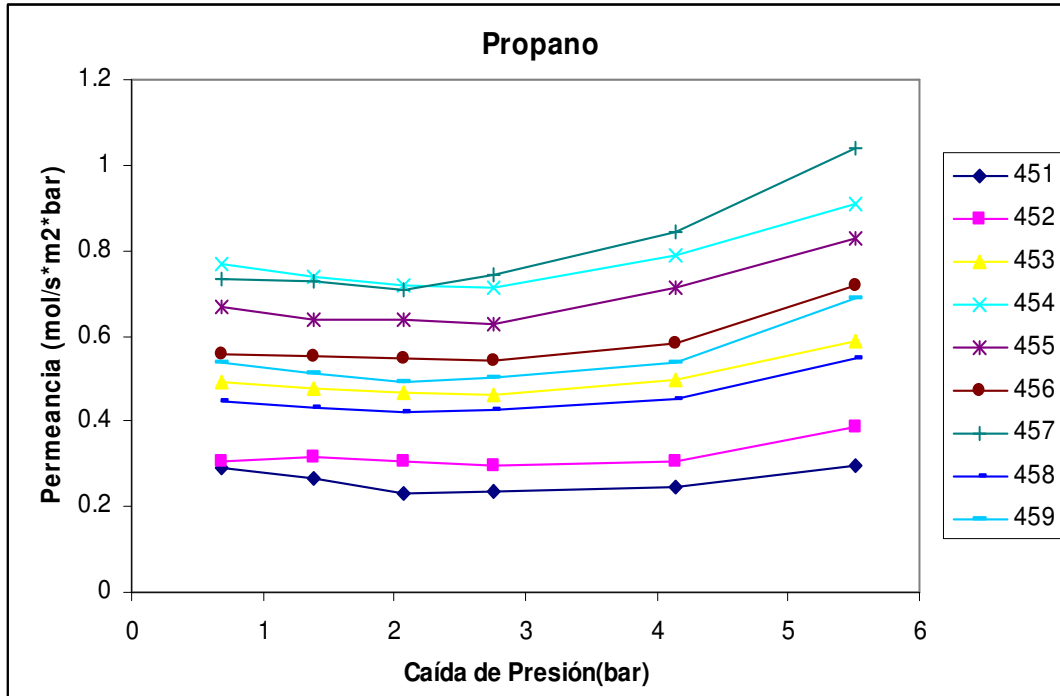
Membrana	Etapas de la modificación	Permeancia N₂ (mol/sec m² bar)	Permeancia C₃H₈ (mol/sec m² bar)	Selectividad (C₃H₈/N₂)
451	G1-C12	0.908	1.483	1.63
452	G1-C12	0.597	0.987	1.65
453	G1-C12	0.674	1.095	1.63
454	G2-C12	0.198	0.276	1.39
455	G2-C12	0.026	0.073	2.82
456	G2-C12	0.043	0.105	2.46
457	G3-C12	0.001	0.019	28.79
458	G3-C12	0.005	0.032	6.01
459	G3-C12	0.001	0.010	20.61
476	G2-C12	0.257	0.348	1.35
475	G3-C12	0.001	0.053	66.94

ANEXO E.
DATOS DE PERMSELECTIVIDAD PARA LAS MEMBRANAS
QUE SUFRIERON ALTERACIONES EN SU SÍNTESIS

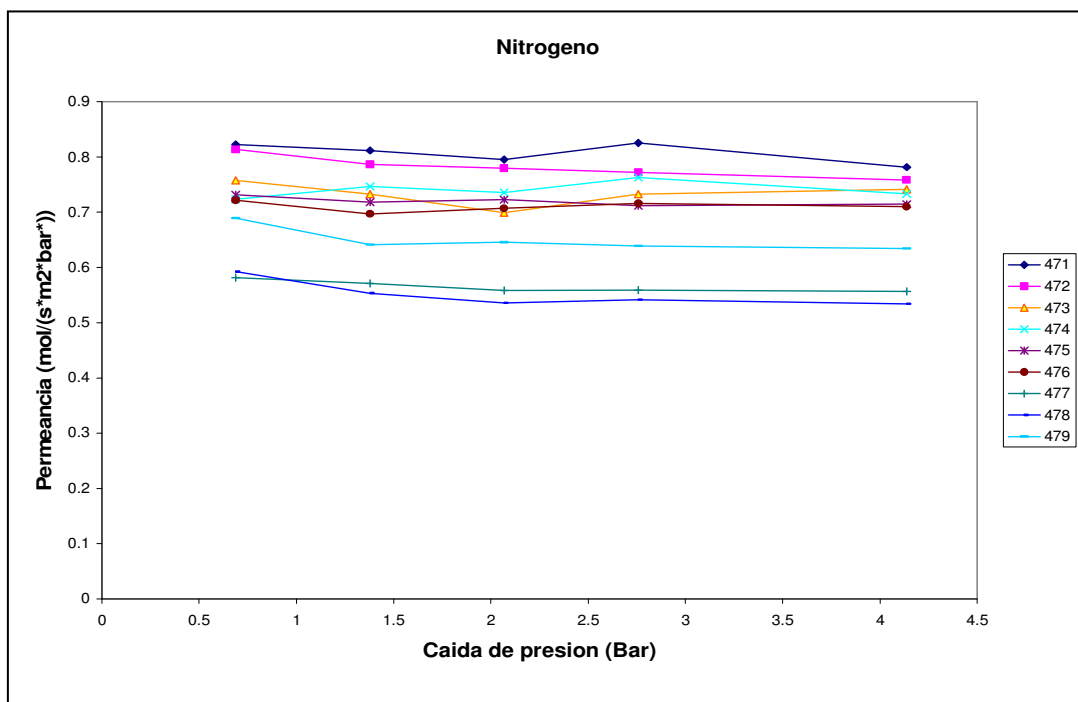
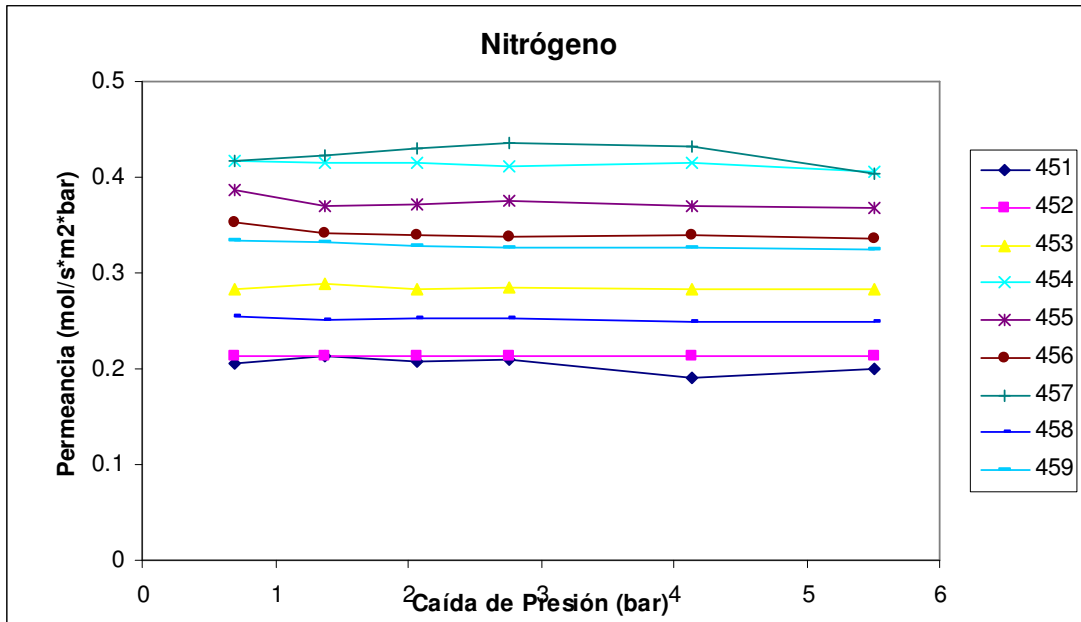
Membrana	Modificación química	Permeancia N₂ (mol/sec m² bar)	Permeancia C₃H₈ (mol/sec m² bar)	Selectividad (C₃H₈/N₂)
474	G3-C12 con Trietoxi	0.00033	0.00033	1.00
479	G3-C12 con baja concentración Trietoxi	0.00081	0.00091	1.13
473	G3-C12 sin limpieza RCA	0.00122	0.00164	1.34

ANEXO F. COMPORTAMIENTO DE LA PERMEANCIA FRENTE A LA CAÍDA DE PRESIÓN EN LAS MEMBRANAS SIN MODIFICAR

- PROPANO



- NITRÓGENO

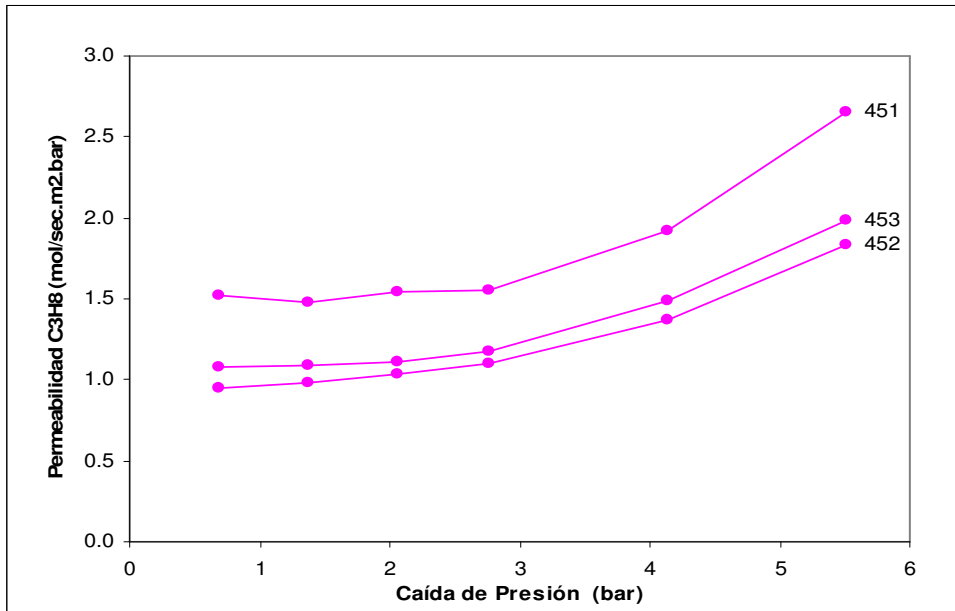


ANEXO G.
COMPORTAMIENTO DE LA PERMEANCIA FRENTE A LA
CAÍDA DE PRESION EN LAS MEMBRANAS MODIFICADAS

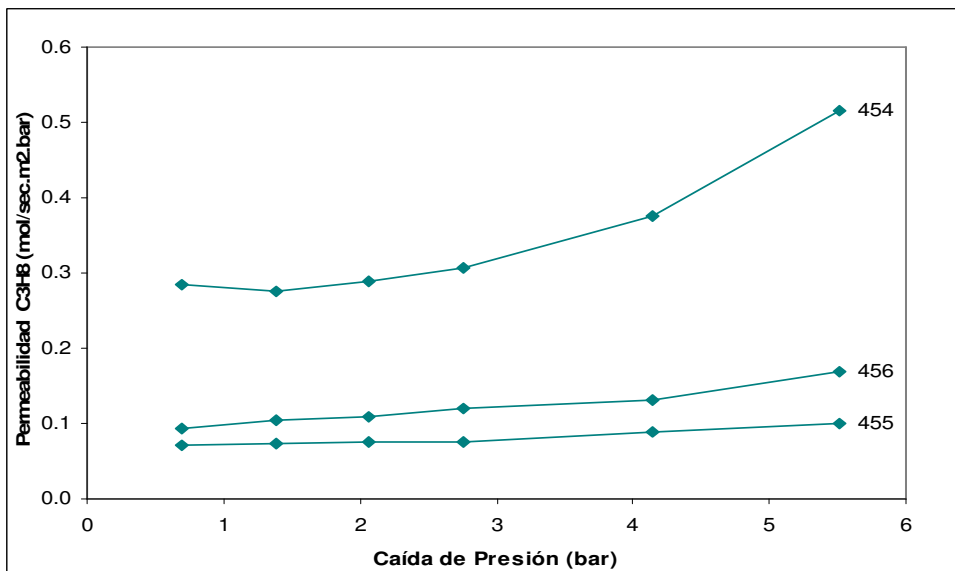
MEMBRANAS 451-459

PROPANO

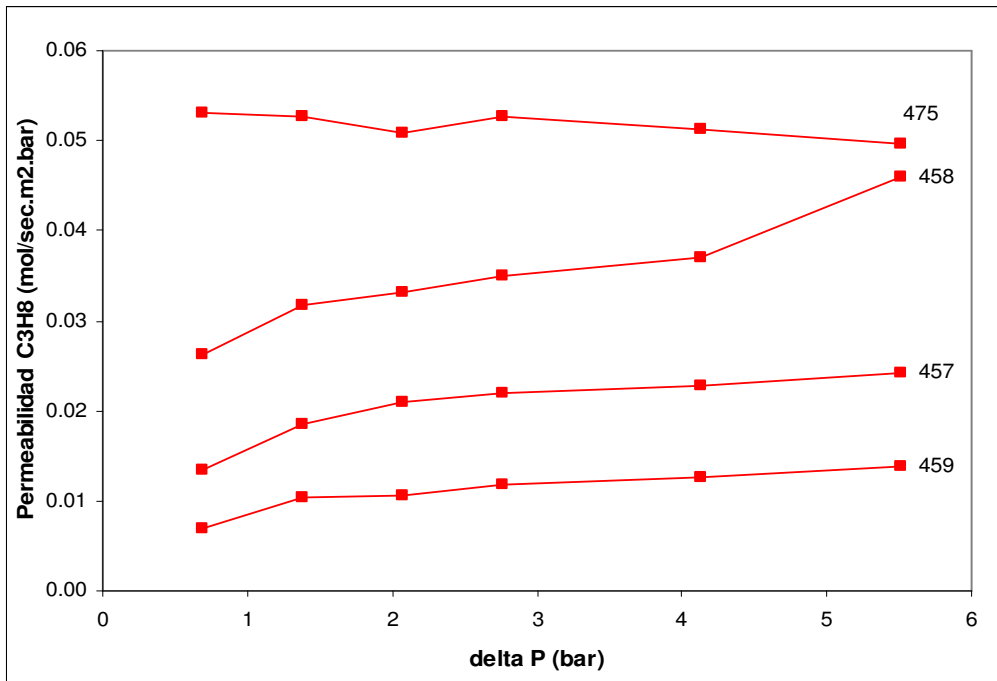
- **Primera Generación del Dendrímero (G1)**



- **Segunda Generación del Dendrímero (G2)**

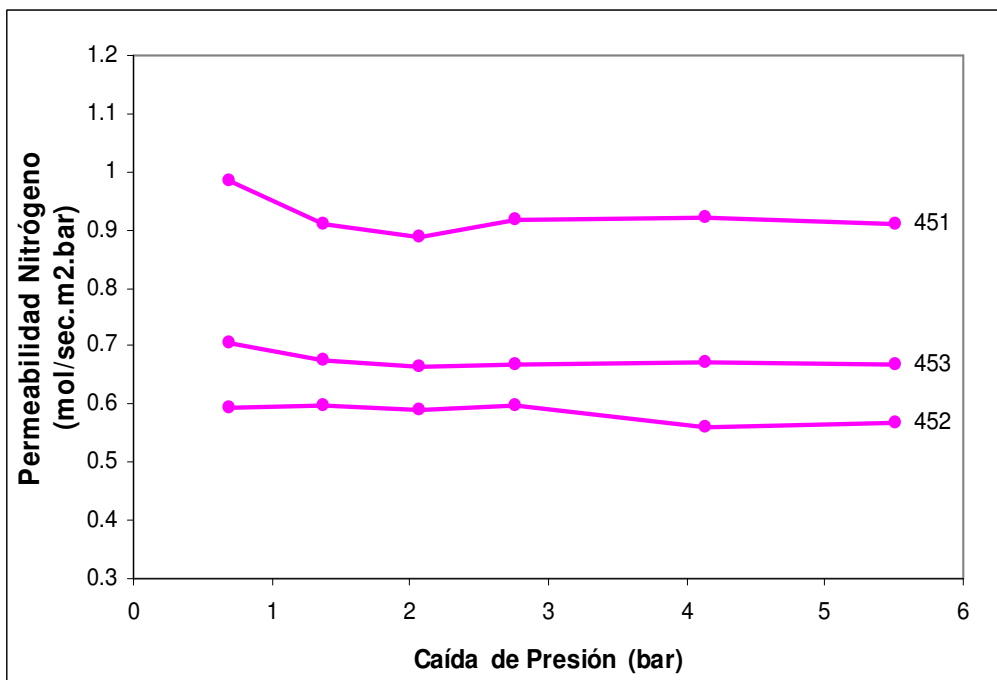


- Tercera Generación del Dendrúmero (G3)

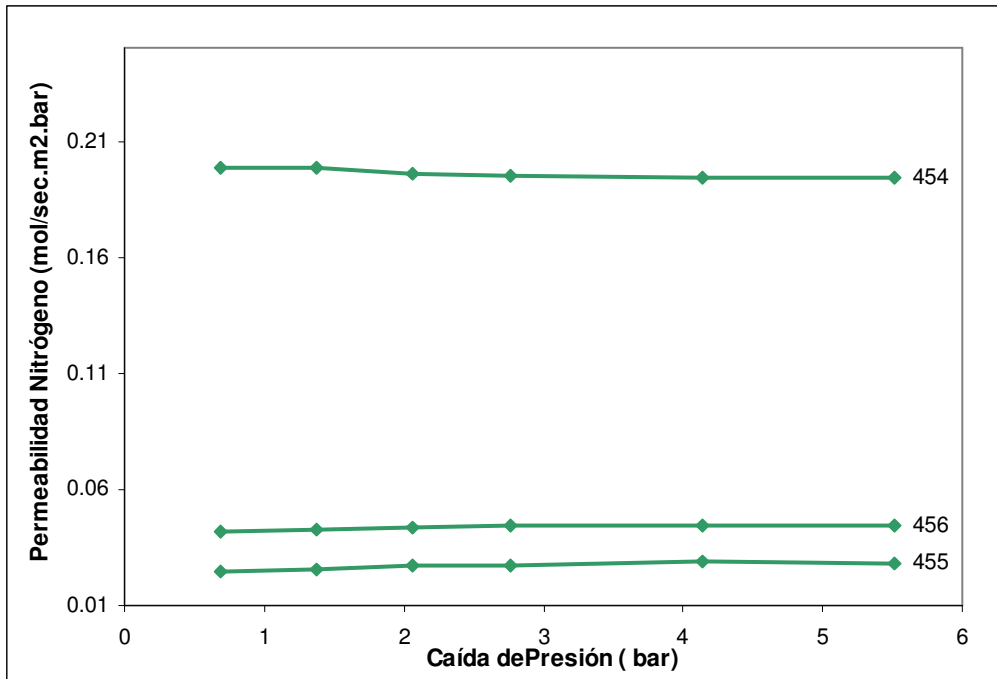


NITRÓGENO

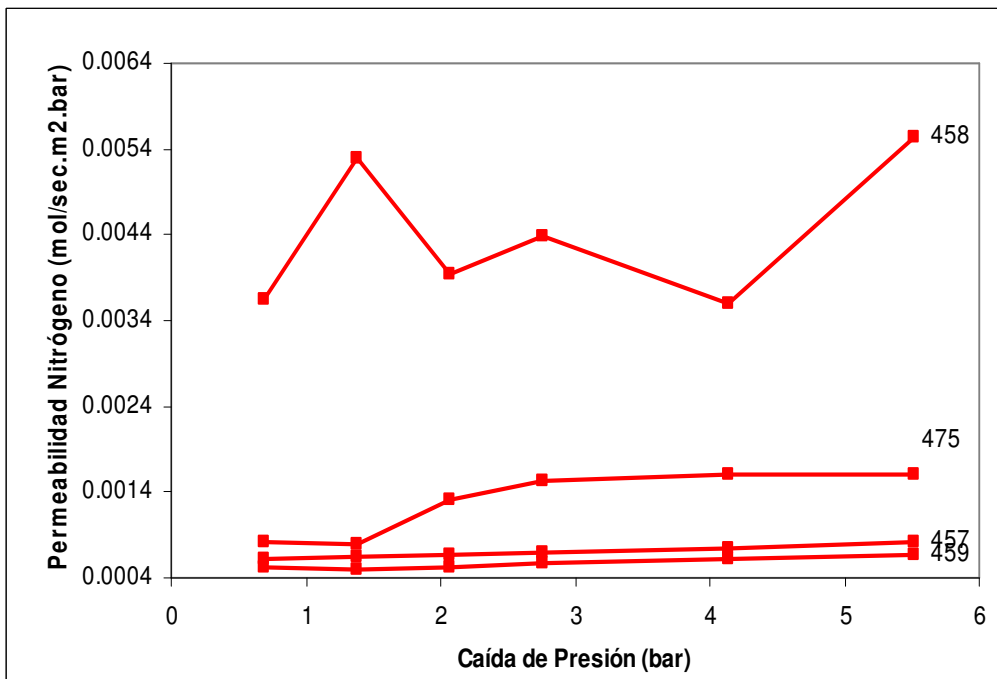
- Primera Generación del Dendrúmero (G1)



- Segunda Generación del Dendrímico (G2)



- Tercera Generación del Dendrímico (G3)



**ANEXO H.
VARIACIÓN DEL TAMAÑO MEDIO DEL PORO CON EL
TRATAMIENTO RCA A 20 PSI**

• **HELIO**

ANTES DEL TRATAMIENTO RCA			
Membrana	Permeancia (mol/sec m ² bar)	Temperatura (°C)	Diámetro promedio (m)
476	1.454	21.5	2.69E-09
477	1.218	22.3	2.26E-09
478	1.116	21.6	2.07E-09
479	2.772	21.5	5.13E-09
DESPUES DEL TRATAMIENTO RCA			
Membrana	Permeancia (mol/sec m ² bar)	Temperatura (°C)	Diámetro promedio (m)
476	3.535	20.8	6.53E-09
477	2.753	21.5	5.09E-09
478	3.245	22.2	6.01E-09
479	2.772	21.5	5.13E-09

• **NITRÓGENO**

ANTES DEL TRATAMIENTO RCA			
Membrana	Permeancia (mol/sec m ² bar)	Temperatura (°C)	Diámetro promedio (m)
476	0.660	21.6	3.23E-09
477	0.549	22	2.69E-09
478	0.502	21.8	2.46E-09
479	0.641	21.5	3.14E-09
DESPUES DEL TRATAMIENTO RCA			
Membrana	Permeancia (mol/sec m ² bar)	Temperatura (°C)	Diámetro promedio (m)
476	1.566	20.7	7.66E-09
477	1.280	21.7	6.28E-09
478	1.424	21	6.97E-09
479	1.413	21.8	6.92E-09

**ANEXO I.
ANÁLISIS DEL MECANISMO DE TRANSPORTE PARA
HELIO Y NITRÓGENO**

20 psi	ANTES	DESPUES
Membrana	Selectividad He/N ₂	Selectividad He/N ₂
476	0.66	1.57
477	0.55	1.28
478	0.50	1.42
479	0.64	1.41

