

MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES.
(UN EJEMPLO DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE),
PARTE II

ANÁLISIS DEL PROCESO DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS,
COMO UN FENÓMENO DE TRANSPORTE

Joaquín Palacios Alquisira,¹
Fernando L. Malanco Covarrubias²

RESUMEN

En la primera parte de este trabajo se presentó un análisis del proceso de separación de gases por medio de membranas poliméricas. Se mostraron aspectos fisicoquímicos relativos a la estructura y propiedades del medio filtrante, también se expuso un mecanismo que explica la separación. En esta segunda parte del estudio se desarrolla un modelo sencillo tomado de la teoría de transporte de masa. Este modelo nos permite calcular coeficientes de difusión, de solubilidad y permeabilidad de gases a través de membranas. El estudio y aplicación de las ecuaciones permite familiarizar al estudiante con los fenómenos de transporte, los cuales son muy comunes en la vida profesional.

ABSTRACT

In the first part of this work we presented an analysis of the use of polymeric membranes for a gases separation process. The structure and properties of polymer barriers were discussed. A general mode of action for membranes was studied. In the second part we will concentrate our attention on the mass transport theory. A simple model allow us to calculate: diffusion, solubility and permeability coefficients.

The study, discussion and application of these transport phenomena equations is important and useful in our professional practice.

INTRODUCCIÓN

Al estudiar los fenómenos de transporte nos interesan los cambios en las propiedades del sistema, los cuales ocurren en un intervalo de tiempo.

En los procesos de transporte debemos considerar que el tiempo requerido para que ocurra una transformación depende del camino seguido por el sistema; por tanto, para hablar de la velocidad con que ocurre una transformación se requiere un modelo; esto es, proponer una cierta estructura para nuestro sistema, la estructura corpuscular es muy empleada.

Dentro de la amplia gama de fenómenos de transporte podemos mencionar aquellos que consideran cambios en:

- La Masa: gases, líquidos y sólidos.
- La Energía: calorífica, eléctrica, luminosa, nuclear.
- El Momentum: en gases, en líquidos, en sólidos.

Para que se presente el fenómeno de transporte o transferencia, se requiere de la presencia de un potencial, esto es, definir la capacidad de cambio de una propiedad P del sistema y en particular debemos hablar de su valor en una cierta dirección; o sea el gradiente $(\partial P / \partial X)_{y,z}$, por ejemplo, variación de la concentración del componente 1, C_1 correspondiente en la dirección X , $(\partial C_1 / \partial X)_{y,z}$.

En la Tabla III se agrupan los potenciales más empleados e importantes de la Fisicoquímica, los gradientes respectivos y sus unidades, así como el fenómeno físico al cual dan origen.

ECUACIONES DE TRANSPORTE DE MASA A TRAVÉS DE UNA MEMBRANA

Un flujo se define como el transporte o cambio en la masa o la energía del sistema en la unidad de tiempo, el cual pasa a través de cada cm^2 de un plano de referencia (membrana). Así, el flujo es proporcional al gradiente de una propiedad física. Podemos definir al vector flujo J , relativo al transporte de masa a través de una membrana de acuerdo con la información contenida en la Tabla III como:

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{y,z} \quad (\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$$

donde D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es la constante de proporcionalidad. En este caso se llama el Coeficiente de Difusión, de acuerdo con la Primera Ley de Fick.

Si analizamos el proceso de separación de gases a

(1) Facultad de Química, UNAM
04510, México, D.F.

(2) Instituto Mexicano del Petróleo.
Eje Central Lázaro Cárdenas # 152,
07730, México, D.F.

Recibido:
22 de agosto de
1992

Aceptado:
10 de octubre de
1992.

través de membranas poliméricas asimétricas; esto es, membranas que muestran una cubierta exterior no porosa y delgada debajo de la cual aparece una zona porosa bien definida (Figura 3). Vemos que el transporte de masa se produce por la presencia de un gradiente de potencial químico $(\partial\mu/\partial x)_{y,z}$ el cual se origina por la diferencia en la energía libre de la sustancia que cruza entre dos puntos opuestos de la membrana. (Alimentación-Producto) (Álvarez, 1989).

Por tanto, el fenómeno de separación se puede discutir al considerar primordialmente el potencial químico del componente 1, como el potencial causal μ_1 y su cambio en la dirección de flujo representada por su derivada parcial con respecto a la dirección X , a y, z constantes $(\partial\mu/\partial x)_{y,z}$.

Para explicar el proceso global de separación de gases por medio de una membrana, se ha propuesto un mecanismo simplificado de disolución-difusión, donde el gradiente de potencial químico (μ_1) se materializa como un gradiente de concentración $(\partial C/\partial X)_{y,z}$. En este caso el flujo se puede cuantificar por medio de la Primera Ley de Fick.

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{y,z} \quad (1)$$

donde: $\left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{y,z}$ = Gradiente de concentración
(moles O_2 cm^{-4})

Para pequeños cambios en la concentración podemos escribir:

$$J = D \frac{(C_1^m - C_2^m)}{L} \quad (2)$$

donde:

- J = (moles $O_2 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)
- D = Coeficiente de difusión ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
- C_1^m, C_2^m = Concentraciones alta y baja del material que pasa
- L = Espesor de la membrana (cm)

La expresión (2) es útil para describir el transporte de gases a través de una membrana amorfa y homogénea (en su estructura no aparecen zonas cristalinas) que trabaja a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea (T_g , temperatura de cambio de un estado sólido amorfo a líquido viscoelástico) del material del cual está hecha; además, sirve para los casos en los cuales el coeficiente de difusión D es constante e independiente de la concentración, pues C_1 es baja (Michaels, 1989).

Por otro lado, sabemos que los vapores con baja actividad y los gases para los cuales se presenta una relación lineal entre concentración de soluto y la presión —en este caso las solubilidades— se describen por

Tabla III. Algunos potenciales y gradientes fisicoquímicos importantes que generan fenómenos de transporte.

Potencial	Gradiente	Fenómeno de Transporte
Diferencia entre dos valores de una propiedad	Variación de una propiedad en la dirección X	
Temperatura, T		
ΔT °C	$(\partial T/\partial X)_{y,z}$ °C·cm ⁻¹	Transferencia de calor: Conducción, convección, radiación
Altura, h		
Δh cm	$(\partial h/\partial X)_{y,z}$ cm·cm ⁻¹	Transferencia de energía potencial
Voltaje, V		
ΔV volts	$(\partial V/\partial X)_{y,z}$ volts·cm ⁻¹	Transferencia de energía eléctrica
Concentración, C		
ΔC g·cm ⁻³	$(\partial C/\partial X)_{y,z}$ g·cm ⁻⁴	Transferencia de masa: Difusión, permeación
Presión, P		
ΔP g·cm ⁻² (dinas·cm ⁻²)	$(\partial P/\partial X)_{y,z}$ g·cm ⁻³ (dinas·cm ⁻³)	Transferencia de momentum

medio del Coeficiente de Solubilidad S , el cual relaciona a las concentraciones del material permeante:

$$C_m = S C_s \quad (3)$$

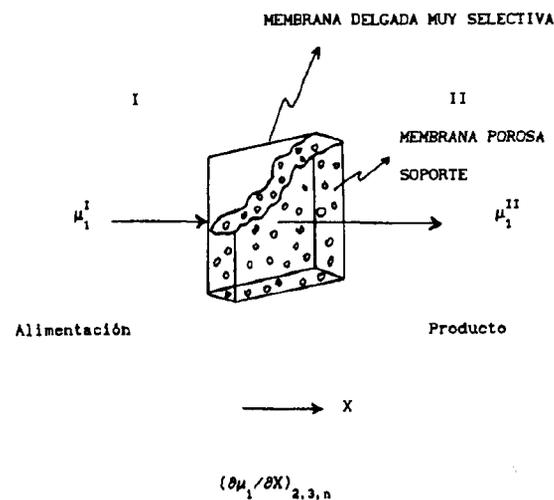


Figura 3. Análisis del proceso de separación del oxígeno (O_2) del aire por medio de una membrana. La diferencia en el valor de los potenciales químicos μ_1^I y μ_1^{II} a cada lado del medio polimérico origina el movimiento del gas.

En (3) C_m representa la concentración del permeante en la membrana. C_s es la concentración del permeante en la disolución. S es la constante de solubilidad. Combinando las ecuaciones (2) y (3) podemos escribir:

$$J = DS \frac{(C_1 - C_2)}{L} \quad (4)$$

con C representando la concentración de la especie permeante en la alimentación 1 y en el producto 2.

El coeficiente de permeabilidad se define como $P^* = DS$, es muy conveniente para describir el transporte de gases a través de membranas poliméricas en el estado amorfo. Así P^* se obtiene en experimentos en el estado estacionario. Para estudiar a las membranas en detalle se requiere de la separación de los coeficientes D y S , esto se logra por medio de experimentos de sorción y difusión.

Como en el caso de los procesos activados, la difusión a través de membranas se relaciona con la temperatura por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

En la expresión (5), E_a es la energía de activación para la difusión, la cual depende del tamaño del permeante y de la naturaleza química de la membrana, así E_a cambia bruscamente si se presentan transiciones de fase en la membrana, como es el caso de la transición vítrea T_g , o la fusión en el material T_m , que la forma.

La solubilidad de los gases en las membranas poliméricas depende principalmente de las interacciones específicas entre el permeante y el polímero, así como de la disponibilidad de volumen libre en el material. La interacción entre la membrana polimérica y los vapores o un material en estado líquido se puede expresar por medio del parámetro de interacción de Flory χ . Cuando χ toma valores altos, $\chi > 2.5$, el poder de solvatación del permeante es bajo, entonces la membrana se puede saturar con el soluto sin cambiar sus propiedades. Interacciones fuertes gas/membrana, $\chi < 2.5$ causan hinchamiento en la membrana, ya que la actividad del permeante se incrementa en la corriente de alimentación. Este hecho afecta directamente la difusión y por tanto cambia el valor del coeficiente de difusión, D , el cual se consideró constante en la ecuación (5). D es entonces función de la concentración, $D = f(C)$. El hinchamiento de la membrana aumenta el volumen libre y el movimiento de los segmentos del polímero, a este hecho se le conoce como plastificación de la membrana (Flory, 1953).

El coeficiente de difusión D entonces obedece una relación empírica del tipo:

$$D = D_0 \exp(kC) \quad (6)$$

donde

D_0 = Coeficiente de difusión a concentración cero,
 k = Constante de interacción permeante-membrana.

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad del permeante en la membrana no es tan claro como en el caso de la difusión. El parámetro de interacción de Flory χ , es inversamente proporcional a la temperatura, así en muchos casos un aumento en la temperatura reduce la solubilidad. Otros factores afectan a la solubilidad, por tanto éstos deben estudiarse caso a caso.

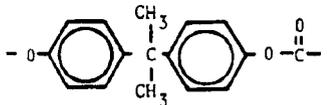
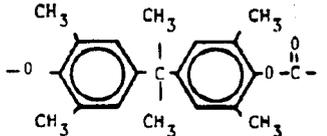
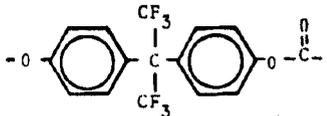
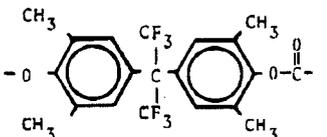
La explicación microscópica de la transferencia de masa a través de una membrana debe dirigirse hacia el fenómeno de movilidad del material permeante y hacia los segmentos de la cadena polimérica la interacción entre ambos y el volumen libre, espacio libre disponible para las partículas que penetran.

Para muchas aplicaciones tecnológicas, la permeabilidad de las membranas es muy baja, entonces el proceso de separación es posible cuando la resistencia de la membrana alcanza un mínimo, esto se puede lograr para un cierto valor de la permeabilidad P^* , cuando se reduce el espesor L de la membrana permselectiva, lo cual para muchos materiales está por debajo del límite permisible de autosoporte mecánico del material. La mejor solución se consiguió por medio de membranas compuestas, película delgada muy selectiva soportada sobre un polímero poroso con buena resistencia mecánica, el manejo de la estructura y morfología del material da como resultado barreras permselectivas con valores muy bajos del espesor, $L < 0.1 \mu\text{m}$. En el caso de membranas que combinan transporte a través de una capa delgada no porosa y la difusión por medio de canales tortuosos en una matriz porosa, no se han podido establecer correlaciones sistemáticas exitosas entre el espesor total y el coeficiente de permeabilidad. Las dificultades asociadas con la determinación exacta de la resistencia de la membrana, conduce a una definición más general de la permeabilidad, en la cual se incluye el espesor de la barrera, entonces L representa al espesor de la membrana, así el coeficiente de permeabilidad por unidad de espesor P , será:

$$P = \frac{DS}{L} \quad (7)$$

En la tabla IV se presentan las permeabilidades, solubilidades, difusividades y selectividades asociadas para el sistema oxígeno/nitrógeno (O_2/N_2) a 35 °C y 2 atm de presión de cada componente, se emplearon membranas de poli(carbonato) y poli(carbonatos) modificados con grupos metilo y flúor. La presencia de grupos metilo en las posiciones 2,6 del anillo aromático mejora sensiblemente los coeficientes de transporte para el oxígeno, lo mismo ocurre cuando se introducen seis átomos de flúor en la estructura polimérica. El efecto combinado eleva significativamente la permeabilidad del oxígeno, así como la solubilidad del gas en la membrana (Hellums y Koros, 1991).

Tabla IV. Propiedades asociadas al transporte de oxígeno (O₂) a través de membranas poliméricas derivadas del poli(carbonato). T = 35 °C y 2 atm de presión para cada componente. P = Permeabilidad, S = Solubilidad, D = Difusividad.

POLÍMERO	P _{O₂} (1)	P _{O₂} /P _{N₂}	S _{O₂} (2)	S _{O₂} /S _{N₂}	D _{O₂} (3)	D _{O₂} /D _{N₂}
(a) 	1.6	4.3	0.21	1.5	7.9	3.0
(b) 	5.6	5.1	0.46	1.2	9.2	4.1
(c) 	6.9	4.1	0.47	1.3	11	3.2
(d) 	32	4.1	0.78	1.3	31	3.2
NOTAS:	P (1) Barrer = 10 ⁻¹⁰ cc (STP) cm / cm ² ·seg·cm Hg					
	S (2) = cc(STP) cc·atm; D (3) = 10 ⁻⁸ cm ² /s					

CONCLUSIONES

La separación de gases por medio de membranas poliméricas es un proceso interesante, útil, muy prometededor, pues es bastante simple, además no introduce contaminantes al medio ambiente.

Al aplicar el modelo de transporte de masa, es posible calcular y determinar experimentalmente el coeficiente de difusión *D* del gas en el medio poroso, la solubilidad del gas en la membrana *S*. A partir de los dos parámetros podemos conocer la permeabilidad *P* del gas, todo esto a partir de medidas de flujos. El manejo adecuado de las ecuaciones de transporte nos permite hacer un diseño industrial aplicado a un problema específico, como puede ser la separación de gases del aire por medio de membranas.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, M.T.; Álvarez, R., Coca, J., Modelos Matemáticos para Transferencia en Sistemas Fluido-Membrana-Fluido, *Ingeniería Química*, **257**, junio (1989).
- Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- Hellums, M.W. y Koros, W.J., Gas Transport in Halogen-Containing Aromatic Polycarbonates, *Journal of Applied Polymer Science*, **43**[11] 1977 (1991).
- Juran, R., Editor. *Modern Plastics Encyclopedia '91*. McGraw Hill, Inc., New York (1990).
- Langsam, M., *Fluorinated Polymeric Membranes for Gas Separation Processes*, U.S. Pat. 4,657,564, 14 Apr. (1987).
- Michaels, A.S., New Vistas for Membrane Technology, *ChemTech.*, **162**, March, (1989).
- Walch, A., Industrial Application of Membrane Technology, *International Chemical Engineering*, **17**[3] 425 (1977).