

UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

REGIÓN XALAPA

**”Modelado del transporte de CO₂ a través membranas densas de
Poliéster Amida en Bloque”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería Química

Presenta

I.Q. ALEJANDRO SOLIS JÁCOME

Director

V.O. B.O.

Dr. MIGUEL ÁNGEL MORALES CABRERA

Co-Director

Miguel

Dr. VICTOR M. RIVERA ARREDONDO

Dedicatoria

A mis padres...

Agradecimientos

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para la realización de la estancia de investigación. Al CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto de Ciencia Básica 255743 del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación para la realización de los estudios experimentales de permeación de gases. A todo el personal del CIQA por el apoyo técnico brindado, especialmente al Dr. German Alvarado Tenorio y Q.F.B. Bertha Puente Urbina.

Resumen General

En este trabajo se presenta el estudio de un proceso de transporte de CO₂ en membranas de Poliéster Amida en Bloque (PEBA), a partir de un diseño experimental y modelado matemático considerando un modelo de difusión fickiana y un modelo de difusión anómala. Se sintetizaron membranas de PEBA mediante el método de vaciado en placa y se caracterizaron térmicamente mediante Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico. Posteriormente, se realizaron mediciones experimentales de la concentración de gases permeados, empleando diferentes condiciones de presión y temperatura para una mezcla de CO₂/CH₄. Se determinaron la permeabilidad, selectividad, difusividad y solubilidad del CO₂, encontrando que las membranas son altamente selectivas al CO₂. Por otro lado, se emplearon los datos experimentales de concentración del CO₂ permeado a lo largo del tiempo de operación, los datos de solubilidad y difusividad, y con base en lo reportado en la literatura, se propuso un modelo matemático considerando difusión fickiana para describir el fenómenos de Solución-Difusión que se presenta en membranas densas. Se encontró que el modelo fickiano sólo fue capaz de reproducir el comportamiento del proceso en el estado estacionario, obteniéndose valores de correlación R² menores a 0.7. También, se desarrolló un modelo matemático considerando difusión anómala, en virtud de que se consideraron propiedades texturales y reológicas de la membrana, así como los efectos de presión y temperatura, en un coeficiente llamado de difusión efectiva. Se encontró que el modelo logró una descripción apropiada del proceso en todo el dominio del tiempo, obteniéndose valores de correlación R² mayores a 0.99. Este modelo implicó la combinación de datos experimentales, tales como la difusión y solubilidad, y el ajuste de dos parámetros, la fracción de volumen libre y un fenómeno de plastificación. Los valores de la fracción de volumen libre y de plastificación, determinados por el metodo de Levenberg-Marquardt, concordaron con los reportados en la literarura para membranas densas.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Resumen General | v |
| 1. GENERALIDADES | 11 |
| 1.1. Introducción | 12 |
| 1.2. Antecedentes | 14 |
| 1.2.1. Emisiones de CO ₂ | 14 |
| 1.2.2. Membranas | 15 |
| 1.2.3. Modelado matemático | 19 |
| 1.3. Planteamiento del problema | 23 |
| 1.4. Justificación | 24 |
| 1.5. Hipótesis | 25 |
| 1.6. Objetivos | 26 |
| 1.6.1. Objetivo general | 26 |
| 1.6.2. Objetivos particulares | 26 |
| 2. Marco Teórico | 27 |
| 2.1. Membranas | 28 |
| 2.1.1. Clasificación de membranas | 29 |
| 2.2. Técnicas de caracterización de materiales | 32 |
| 2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido | 32 |
| 2.2.2. Análisis Termogravimétrico | 34 |
| 2.3. Parámetros de transporte en membranas densas | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.1. Coeficiente de permeabilidad | 35 |
| 2.3.2. Selectividad | 35 |
| 2.3.3. Coeficiente de difusión | 36 |
| 2.3.4. Coeficiente de solubilidad | 36 |
| 2.3.5. Volumen libre | 37 |
| 2.3.6. Plastificación | 37 |
| 2.4. Modelos de transferencia de masa | 39 |
| 2.5. Métodos de estimación paramétrica | 41 |
| 2.5.1. Método de gradiende descendente | 42 |
| 2.5.2. Método de Gauss-Newton | 44 |
| 2.5.3. Método de Levenberg-Marquardt | 45 |
| 3. Metodología | 47 |
| 3.1. Síntesis y caracterización de membranas de Poliéster Amida en Bloque | 48 |
| 3.2. Pruebas de permeabilidad | 49 |
| 3.3. Cálculo de Permeabilidad, Selectivad, Difusividad y Sulubilidad | 51 |
| 3.4. Modelado del mecanismo Solución-Difusión | 52 |
| 3.4.1. Modelo de difusión fickiana | 52 |
| 3.4.2. Modelo de difusión anómala | 53 |
| 3.5. Ajuste paramétrico | 54 |
| 4. Resultados | 55 |
| 4.1. Síntesis y caracterización térmica de membranas de Poliéster Amida en Bloque | 56 |
| 4.2. Pruebas de permeabilidad | 58 |
| 4.3. Efecto de la presión y temperatura sobre la permeabilidad y selectividad del CO ₂ | 60 |
| 4.4. Efecto de la presión y temperatura sobre la difusividad y solubilidad del CO ₂ | 63 |
| 4.5. Modelado Matemático | 66 |
| 4.5.1. Modelo de difusión fickiana | 66 |

*ÍNDICE GENERAL**ÍNDICE GENERAL*

| | |
|---|-----------|
| 4.5.2. Modelo de difusión Anómala | 67 |
| 5. Conclusiones y perspectivas | 73 |
| 5.1. Conclusiones | 74 |
| 5.2. Perspectivas | 76 |
| Bibliografía | |
| | 77 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Esquema de un sistema de separación mediante una membrana (Fuente propia). | 28 |
| 2.2. Clasificación de membranas (Mihir <i>et al.</i> , 2018). | 29 |
| 2.3. Representación del transporte de un gas en una membrana mediante solución-difusión. | 31 |
| 2.4. Esquema de un equipo DSC. | 33 |
| 2.5. Esquema de un equipo TGA. | 34 |
| 2.6. Representación de dos recipientes que contienen dos sustancias distintas. | 39 |
| 2.7. Representación de un balance de materia aplicada a un volumen diferencial. | 40 |
| 3.1. Esquema del equipo de permeación de gases (CIQA, 2018). | 50 |
| 4.1. Membranas de PEBA sintetizadas mediante el método de vaciado en placa. | 56 |
| 4.2. Resultados de la prueba de TGA aplicada las membranas sintetizadas a partir de PEBA | 57 |
| 4.3. Resultados de la prueba de DSC aplicado a las membranas sintetizadas a partir de PEBA | 58 |
| 4.4. Cromatograma de la prueba de permeabilidad a 35 °C y 50 psi. | 59 |
| 4.5. Efecto de la presión y temperatura sobre la permeabilidad de las membranas de PEBA para el CO ₂ . a) Efecto de la presión. b) Efecto de la Temperatura. | 61 |

| | |
|---|----|
| 4.6. Efecto de la presión y temperatura sobre la selectividad de las membranas de PEBA para el CO ₂ . a) Efecto de la presión. b) Efecto de la temperatura. | 63 |
| 4.7. Efecto de la presión y temperatura en el coeficiente de difusión CO ₂ . a) Efecto de la presión. b) Efecto de la temperatura. | 64 |
| 4.8. Efecto de la presión y temperatura en el coeficiente de solubilidad CO ₂ . a) Efecto de la presión. b) Efecto de la temperatura. | 65 |
| 4.9. Comparación de concentración de CO ₂ del modelo matemático y resultados experimentales. a) 35°C y 50 psi. b) 45°C y 150 psi. c) 55°C y 250 psi. | 66 |
| 4.10.Comparación de concentración de CO ₂ del modelo matemático y resultados experimentales. a) 35°C y 50 psi. b) 45°C y 150 psi. c) 55°C y 250 psi. | 68 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| 4.1. Permeabilidad del CO ₂ y CH ₄ para cada una de las condiciones de operación. | 60 |
| 4.2. Selectividad del CO ₂ /CH ₄ para cada una de las condiciones de operación. | 62 |
| 4.3. Difusividad del CO ₂ para cada una de las condiciones de operación. | 63 |
| 4.4. Solubilidad del CO ₂ para cada una de las condiciones de operación. | 65 |
| 4.5. Comparación del coeficiente R^2 para cada una de las condiciones de ope- ración. | 69 |
| 4.6. Parámetros urilizados para el modelo matemático. | 70 |
| 4.7. Parámetros urilizados para el modelo matemático. | 71 |

Capítulo 1

GENERALIDADES

1.1. Introducción

La separación de gases es uno de los procesos más importantes en el campo de la ingeniería química; en específico, la separación de los gases ácidos (CO_2 , H_2S y SO_2) es de considerable importancia ambiental e industrial, como lo es en la reducción de gases de efecto invernadero y limpieza del gas natural (Jiang *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019; Dai *et al.*, 2016; Adewole *et al.*, 2013). El CO_2 representa aproximadamente el 60 % de las emisiones totales de los gases de efecto invernadero a nivel mundial (Tan *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2019; Anselmi *et al.*, 2013; Shao *et al.*, 2013).

El gas natural, al quemarse tiene un factor de emisión de CO_2 del 26 % y 41 % más bajo que el emitido por el petróleo y el carbón, respectivamente (Adewole *et al.*, 2013), expandir el consumo de gas natural será una de las medidas efectivas para reducir las emisiones de CO_2 (Li *et al.*, 2018; Cesur *et al.*, 2017; Schoots *et al.*, 2011). En la actualidad, el gas natural se extrae en gran cantidad, y a menudo contiene un exceso de CO_2 , el cual debe reducirse para mejorar su contenido energético, disminuir el volumen de gas a transportar, evitar la contaminación atmosférica y reducir la corrosión en las tuberías.

Los métodos más comunes de separación de CO_2 son: destilación criogénica, adsorción y absorción (Li *et al.*, 2018; Erdmann *et al.*, 2012; Kidnay *et al.*, 2011; Chew *et al.*, 2011; Ahmad *et al.*, 2008). Entre estos métodos, la absorción con aminas es la tecnología comercial más desarrollada; sin embargo, este método implica un aumento de entre un 50-90 % en el costo energético de la planta (Ibrahim *et al.*, 2018; Ji *et al.*, 2010), además de la corrosión del equipo, estos son sólo algunos de los inconvenientes que están en contra de su uso continuo (Ibrahim *et al.*, 2018; Ghadimi *et al.*, 2014; Chew *et al.*, 2011; Ahmad *et al.*, 2008b). Un método prometedor para reducir el costo de la separación de CO_2 es el uso de membranas, que en comparación con la absorción química tiene ventajas como lo son: bajo costo y alta eficiencia energética (Ji *et al.*, 2019; Nakao *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2016; Mahmoudi *et al.*, 2015).

En el campo de la tecnología de membranas, las membranas poliméricas se han utilizado ampliamente para la captura de CO_2 de diferentes mezclas de gases debido a su

selectividad y permeabilidad, así como su resistencia química y térmica, bajos costos de material, entre otras (Xu *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Mahmoudi *et al.*, 2015; Scholes *et al.*, 2012). A pesar de todos los avances tecnológicos que existen en el estudio del proceso de separación de CO₂ usando membranas poliméricas, este es un campo de investigación aún abierto.

Una forma de estudiar el proceso de separación de CO₂ usando membranas es mediante el uso de modelos matemáticos y simulaciones numéricas, además de su validación con datos experimentales. Sin embargo, la mayoría de los modelos reportados en literatura emplean el modelo de la Ley de Fick para describir el proceso de transporte de masa, el cual puede no ser apropiado en virtud de que las membranas densas no son un medio homogéneo, y en consecuencia hacer una predicción del proceso alejada de la realidad. Por lo anterior, en este trabajo se propone un análisis del proceso de difusión de CO₂ en una membrana densa de Poliéster Amida en Bloque (PEBA), a partir de la determinación de datos experimentales y un modelo matemático que considere difusión anómala.

1.2. Antecedentes

La emisión de CO₂ se lleva a cabo principalmente como resultado de la combustión de combustibles fósiles y a partir del endulzamiento de gas natural (Anselmi *et al.*, 2019; Legrand *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019; Ibrahim *et al.*, 2018). Los métodos más comunes de separación de CO₂ son destilación criogénica, adsorción y absorción; la destilación criogénica necesita una capacidad instalada de procesamiento y un costo operativo mayor, mientras que el proceso de adsorción tiene una pobre afectividad en la separación de CO₂ mediante el uso de adsorbente sólido (Rahmawati *et al.*, 2019; Ibrahim *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2016).

Actualmente, la principal tecnología de captura de CO₂ es la absorción utilizando aminas; sin embargo, este proceso es costoso debido al consumo de energía eléctrica, el cual se incrementa desde un 50 % hasta un 90 % (Xu *et al.*, 2019; Ibrahim *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2016; Merkel *et al.*, 2010). Los procesos de membrana selectivas de CO₂ son una alternativa de tecnología prominente a los procesos de absorción de CO₂. Es fundamental mejorar el rendimiento de la separación de la membrana, tanto en la permeabilidad al CO₂ como en la selectividad (Ji *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2018; Ramasubramanian *et al.*, 2013; Luis *et al.*, 2012).

1.2.1. Emisiones de CO₂

El aumento de las emisiones de CO₂ en el medio ambiente ha contribuido al calentamiento global. La Agencia Internacional de Energía ha informado que la emisión del gas de efecto invernadero primario, CO₂, aumenta aproximadamente un 6 % cada año debido a la dependencia de las economías mundiales de los combustibles fósiles como fuente de energía, del cual se estima que el gas natural tuvo una participación como combustible de 43.7 % con un volumen de 215.73 millones de metros cúbicos diarios. El gas natural tiene una composición muy variable dependiendo del yacimiento, pero generalmente está compuesto de CH₄ (30-90 %) y CO₂ (1-46 %) (Liddle, 2018; Qin *et al.*, 2017). Sumado

a lo anterior, el CO₂ al ser mezclado con agua produce ácido carbónico el cual es el principal responsable de la corrosión en tuberías y tanques de almacenamiento, por lo cual es necesario someter este gas natural crudo a un proceso de remoción de impurezas (endulzamiento), con el propósito de alcanzar los estándares apropiados para su comercialización (Xu *et al.*, 2019; Kidnay *et al.*, 2011).

En las últimas décadas, se ha investigado y desarrollado una gran cantidad de métodos para la separación de CO₂ de varias corrientes de mezclas de gases, que tienen tanto diferentes condiciones termodinámicas como diferente composición, como la absorción química y física, la adsorción, separación con membrana y separación criogénica (Jiang *et al.*, 2019; Liddle, 2018). La absorción de aminas ocupa el 90 % del mercado para la separación de CO₂, en general, durante el proceso ocurren reacciones que generan compuestos que después no se pueden revertir y por lo tanto se pierde el disolvente y deben instalarse unidades adicionales para la extracción de dichos compuestos. La amina es corrosiva y por lo tanto ciertas unidades donde esté presente deben diseñarse para que soporte las altas concentraciones de gases ácidos (Xu *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2017).

En contraste, la separación de membranas actualmente solo ocupa una pequeña participación en este mercado (Xu *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2017). Los procesos de separación de membrana tienen diversas ventajas en comparación con las operaciones tradicionales, como menores costos de capital y procesamiento, tamaños de unidades más pequeños, escalamiento ascendente y descendente más simple, mayor eficiencia energética y un impacto ambiental menor (Xu *et al.*, 2019; Villeneuve *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2016; Scholes *et al.*, 2012; Merkel *et al.*, 2010).

1.2.2. Membranas

En 1855, A. E. Fick, estudió el transporte de gases a través de membranas y postuló el concepto de difusión o la conocida Ley de Fick (Rea *et al.*, 2019; Mihir *et al.*, 2018; Maciel-Cerda *et al.*, 2016). Después de varios años de investigación se desarrollaron las teorías que explicaron al fenómeno de transporte de masa en membranas, que resultaron en la

invención de una membrana asimétrica de acetato de celulosa que permitía la separación de gases; y a partir de ahí, se han desarrollado numerosas investigaciones para producir membranas de alto rendimiento para diversas aplicaciones y utilizando una gran variedad de materiales (Iulianelli *et al.*, 2019; Kobayashi *et al.*, 2019; Mihir *et al.*, 2018; Mahdi *et al.*, 2016; Maciel-Cerda *et al.*, 2016).

Las membranas poliméricas han recibido la mayor atención en este campo debido a la capacidad de fabricación, los bajos costos de material, las características físicas y las buenas propiedades de transporte (Iulianelli *et al.*, 2019; Kobayashi *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Vinoba *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2016; Mustafa *et al.*, 2012; Szwast *et al.*, 2012). En la actualidad, las membranas poliméricas dominan el campo de separación de membranas debido a que presentan altos valores de permeabilidad y selectividad; una de las aplicaciones más interesantes es la separación del CO₂ que es de gran importancia en el endulzamiento del gas natural (Mahmoudi *et al.*, 2015; Lovineh *et al.*, 2014; Grob *et al.*, 2000).

En ese sentido Jiraratananon *et al.* (2002) desarrollaron membranas densas a partir de PEBA evaluando su desempeño en procesos como absorción y desorción a diferentes temperaturas (40, 50 y 60°C), encontrando la selectividad aumenta con incrementos de temperatura. Liu *et al.*, (2004) sintetizaron membranas de PEBA, las cuales se analizaron para determinar la permeación de gases, y se demostró que las membranas podrían usarse para separaciones de CO₂/N₂ y O₂/N₂, encontrando que los valores de permeabilidad más altos fueron de 350 GPU (1 GPU= 1 barrer*micra cuadrada) a condiciones de 25°C y 50 psi. Zou *et al.* (2006) sintetizaron membranas selectivas para CO₂ que contienen portadores móviles y fijos en poli alcohol vinílico reticulado, se realizaron ensayos de permeación para mezclas de gases CO₂/H₂ y se determinaron propiedades de transporte (permeabilidad, selectividad); concluyendo que la permeabilidad de CO₂ disminuyó con el aumento de la presión de alimentación. Gu *et al.* (2013) propusieron la elaboración de membranas de PEBA cargadas con zeolitas y evaluaron su rendimiento comparándolas con membranas de PEBA pura en un rango de temperaturas de 30 a 50°C, encontrando que al agregar las partículas de zeolita la permeabilidad aumentaba. Ding *et al.* (2016)

sintetizaron e incorporaron marcos imidazolatos zeolíticos en una membrana de PEBA y fabricaron una membrana de matriz mixta para la mejora de la pervaporación. Concluyendo que la membrana fabricada con las partículas de marcos imidazolatos zeolíticos presentó valores de permeabilidad más altos comparados con los de una matriz de PEBA pura a 70°C y 60 psi.

Asghari *et al.* (2018) sintetizaron membranas de PEBA con poli etilenglicol en diferentes porcentajes, realizaron experimentos de permeación para una mezcla de gases CO₂/CH₄, obteniendo valores de permeabilidad de 45 hasta 302 barrer para una presión de 203 psi. Además, encontraron que la permeabilidad y selectividad aumentaban con incrementos de temperatura. Sun *et al.* (2018) sintetizaron membranas de PEBA con zirconio (MOF-801), encontrando que la incorporación uniforme de MOF-801 en las membranas permitía un aumento en la permeabilidad de CO₂ de gases mixtos en comparación con la membrana de PEBA puro; sin embargo, la selectividad fue menor a la de la membrana de PEBA. Meshkat *et al.* (2018) sintetizaron membranas y estructuras metálicas orgánicas de cobre y aluminio y evaluaron su permeabilidad y selectividad para diferentes gases (CH₄, N₂, H₂ y CO₂), las pruebas de permeabilidad se llevaron a cabo a condiciones de 35°C y 145 psi encontrando valores de permeabilidad de 54 barrer y selectividad de 14 para las membranas de PEBA pura, además encontraron que la permeabilidad incrementó hasta valores de 130 barrer al agregar las estructuras metálicas. También determinaron el valor del coeficiente de difusión (D) y la solubilidad (D), encontrando valores de 6.7x10-7 cm²/s y 8.1x10-3 cm³_(STP)cm⁻³cmHg⁻¹, respectivamente.

Hou *et al.* (2018) sintetizaron membranas de PEBA con un relleno de nanohojas de carbono, evaluaron su desempeño para una mezcla CO₂/CH₄ encontrando un valor de permeabilidad de 800 barrer a 75°C y 29 psi y selectividad de 50 a 25°C y 29 psi. También determinaron mediante correlaciones experimentales el coeficiente D obteniendo un valor de 4.3x10-7 cm²/s y S de 1.36x10-2 cm³_(STP)cm⁻³cmHg⁻¹. Dorostí *et al.*, (2018) sintetizaron membranas de PEBA con una estructura orgánica de Fe. Se determinó la permeabilidad y selectividad de CO₂ y CH₄ a una temperatura de 25°C y presiones de 43 a 360 psi. Encontraron valores de permeabilidad de 402 barrer a una presión de 43

psi, también determinaron que la permeabilidad decrece con incrementos de presión. Determinaron el coeficiente D y la S mediante correlaciones experimentales encontrando valores de $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $150 \times 10^{-3} \text{ cm}^3_{(\text{STP})} \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$ respectivamente.

Sanaeepur *et al.* (2019) sintetizaron membranas de PEBA con acetato de celulosa evaluando para una mezcla CO_2/N_2 , encontrando valores de permeabilidad de 202 barrer a 145 psi, que permaneció constante durante un tiempo de operación de 130 horas; además, encontraron que el valor de la permeabilidad disminuye con incrementos de presión. Los valores de difusión y solubilidad fueron determinados mediante correlaciones experimentales obteniendo valores de $50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $10.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3_{(\text{STP})} \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$, respectivamente. Amooghin *et al.* (2019) sintetizaron membranas de PEBA para la separación de CO_2/N_2 incorporando zeolitas de Zn y Ni en diferentes porcentajes, los valores de permeabilidad encontrados fueron de 200 a 300 barrer, y selectividades de CO_2/N_2 de 10 a 50 a una presión de 29 psi.

Kalantari *et al.* (2019) sintetizaron membranas de PEBA incorporando nanopartículas de óxido de Fe y Ni, además del líquido iónico hexafluorofosfato de 1-metil-3-octilimidazolio. Determinaron la permeabilidad, selectividad y parámetros de transporte en las membranas variando la presión (29–145 psi) a una temperatura fija de 35°C; reportaron valores de permeabilidad de 120 a 220 barrer y selectividades de 65 a 120. El coeficiente D fue determinado mediante correlaciones experimentales y presentó valores de 1.3 a $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ y la S de 9 a $16 \times 10^{-3} \text{ cm}^3_{(\text{STP})} \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$; además, encontraron que la permeabilidad decrece con aumentos de presión, en contraste la S, D y la selectividad incrementan. Meshkat *et al.* (2019) sintetizaron membranas de PEBA adicionando ácido benzoico y ácido isoftálico para una mezcla CO_2/CH_4 a presiones de 58-145 psi y temperaturas de 35-65°C, el valor más alto de permeabilidad fue de 70 barrer y una selectividad de 17. El coeficiente D y la S fueron determinados mediante correlaciones experimentales, obteniéndose valores de $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $20 \times 10^{-3} \text{ cm}^3_{(\text{STP})} \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$, respectivamente. Zhang *et al.* (2019) fabricaron membranas de PEBA con nanohojas de óxido de grafeno funcionalizado con aminosilano, encontrando una permeabilidad de 96.2 barrer a 29 psi y 35°C, y determinaron el coeficiente D y la S encontrando valores de $211 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y

S $4.56 \times 10^{-2} \text{ cm}^3_{(STP)} \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$, respectivamente.

Duan *et al.* (2019) sintetizaron membranas de PEBA adicionando componentes orgánicos, encontrando valores de permeabilidad de 400 barrer a 14 psi y selectividad de 40. Además, realizaron las pruebas de permeabilidad durante un tiempo de 120 h encontrando que la permeabilidad se mantenía estable.

1.2.3. Modelado matemático

Para el estudio de la absorción de CO₂ a través de membranas se han desarrollado modelos matemáticos, los cuales permiten la simulación numérica y análisis del proceso. La ventaja de la simulación es que permite estudiar diferentes situaciones del proceso de una forma económica, rápida y sencilla. Por ello, se han realizado diversos trabajos de modelado y simulación.

Por ejemplo, Carapellucci *et al.* (2003) propusieron un modelo matemático para sistemas de separación basados en membranas con el fin de analizar y optimizar sistemas de energía mediante simulaciones numéricas, dicho modelo contempló la Ley de Fick para describir el transporte difusivo en la membrana. Al final concluyeron que a partir del uso del modelo propuesto fue posible encontrar mejores condiciones de operación para el proceso. Wang *et al.* (2005) desarrollaron un modelo matemático para simular la absorción de CO₂ en una membrana de fibra hueca microporosa humedecida con dietanol-amina considerando transporte difusivo mediante la Ley de Fick en estado estacionario, el modelo propuesto fue validado con los datos experimentales. Huang *et al.* (2008) desarrollaron un modelo isotérmico unidimensional en estado estacionario para examinar el rendimiento de un módulo de membrana de fibra hueca compuesto de la membrana selectiva de CO₂; los resultados mostraron que el modelo representaba adecuadamente el proceso de absorción de CO₂. Grainger *et al.* (2008) realizaron una simulación para una planta de energía de un proceso de ciclo combinado de gasificación integrada con captura de CO₂ usando una membrana de polivinilamina, mediante la simulación realizada fue posible reproducir los datos obtenidos a escala industrial, y además fue posible llevar a cabo

cálculos de costos energéticos para todo el proceso.

Faiz *et al.* (2009) desarrollaron un modelo matemático bidimensional en estado estacionario y considerando la Ley de Fick para describir el transporte difusivo de CO₂ y H₂ a través de una membrana de fibra hueca mientras se usa mono-etanol-amina como disolvente químico; el modelo fue validado con datos obtenidos experimentalmente. Albo *et al.* (2010) propusieron la aplicación de una membrana de flujo cruzado para la absorción de CO₂ usando como disolvente un líquido iónico (etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio), además se desarrolló un modelo matemático que considera una configuración de flujo paralelo en estado estacionario y difusión Fickiana, concluyendo que el modelo propuesto permitía reproducir los datos obtenidos experimentalmente. Villeneuve *et al.* (2018) desarrollaron un modelo de transferencia de masa multicomponente, considerando difusión fickiana para simular un proceso utilizando una membrana densa recubierta sobre un soporte microporoso para favorecer la transferencia de O₂ sobre NH₃; dichos modelos fueron validados con datos a escala de laboratorio y piloto. Se realizaron simulaciones en condiciones de operación relevantes para la industria para investigar el rendimiento del proceso en función de las características de la membrana; es decir, el espesor de la capa densa de la membrana, la selectividad y el coeficiente de transferencia de masa del soporte microporoso. Un estudio paramétrico reveló que las capas gruesas y densas de membrana condujeron a mayores reducciones del deslizamiento de amoniaco, pero que esto correspondía a una capacidad de absorción de CO₂ específica más baja, destacando una importante compensación entre dos parámetros de rendimiento.

He *et al.* (2018) propusieron una tecnología experimental para medir la penetración de la mezcla de gases binarios (CO₂/He) en membranas nanoporosas. Los resultados mostraron que la selectividad medida puede desviarse significativamente de la selectividad ideal calculada del flujo de permeación de cada especie pura, basadas en correlaciones suponiendo el transporte difusivo mediante la ley de Fick, y esta desviación es una función compleja de las propiedades moleculares y las condiciones de operación. Ebadi Amooghin *et al.* (2020) desarrollaron un modelo 2D para la determinación de las propiedades de permeación de gas puro a través de una membrana compuesta de fibra hueca. Se

consideró un módulo de membrana de tipo fibra hueca con cuatro zonas de alimentación, soporte, membrana densa y permeado para modelar los fenómenos de transporte. Propusieron un modelo considerando difusión fickiana; las propiedades de permeación de gas de H₂, O₂, N₂, CH₂, CO₂ y He puro se calculan y validan con datos experimentales. Los resultados obtenidos indican que al aumentar la temperatura la permeabilidad y el coeficiente de difusión aumentaron mientras que la solubilidad disminuyó.

En cuanto al modelado matemático en membranas densas, en la literatura existen pocas contribuciones reportadas; Chen *et al.* (2001) propusieron un modelo que describe los comportamientos de difusión en membranas poliméricas densas para una mezcla de gases CH₂Cl₂, CH₃OH, CH₃CH₂OH y H₂O en membranas de poliimida; a partir de la Ley de Fick derivaron modelos para distintas geometrías. Además, se compararon los resultados del modelo propuesto con los datos de sorción dinámica y permeación, concluyendo que el tamaño del penetrante, la temperatura y las características de las densas membranas de polímeros afectan los comportamientos de difusión de los penetrantes. Modesti *et al.* (2001) analizaron el efecto de la permeación de vapor de agua a través de una membrana de poliuretano a base de poliéster. Y llevaron a cabo los cálculos de los parámetros de transporte mediante la Ley de Fick, encontrando que los parámetros permitían realizar un ajuste del proceso de permeación en el estado estacionario. Minelli *et al.*, 2013 propusieron un estudio teórico de las propiedades de transporte (difusividad, permeabilidad, solubilidad) en polímeros vítreos considerando el efecto de plastificación, encontrando que el efecto de plastificación tiene mayor efecto en polímeros donde la permeabilidad disminuye con la presión; además determinaron los valores de plastificación para diferentes polímeros, encontrando valores de 12 a 41.

Aunque en el área de estudio de modelado de membranas densas se continúa utilizando la Ley de Fick para describir el proceso difusivo en otras áreas se ha explorado el estudio del proceso difusivo considerando un modelo de difusión anómala; por ejemplo, transporte en sistemas porosos heterogéneos (Parmryd *et al.*, 2019; Rea *et al.*, 2019; Zhokh *et al.*, 2017; Fernandez-Anaya *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2010; Valdes-Parada *et al.*, 2006; Benson *et al.*, 2006; Lenzi *et al.*, 2016 Coker *et al.*, 2019; Kosztołowicz, 2019), plas-

ma (Gustafson *et al.*, 2017; Adler *et al.*, 2019), polímeros (Banks *et al.*, 2016; Song *et al.*, 2019).

Respecto a la determinación de parámetros, se ha llevado a cabo en distintos procesos; por ejemplo, Aranda-Barradas *et al.* (2000) realizaron la propuesta de un modelo para el estudio cinético de la producción de xilitol, para la determinación de los parámetros utilizaron el método simplex. Más adelante, Nopharatana *et al.* (2007) propusieron un modelo dinámico para estudiar el proceso de digestión anaerobia, los parámetros inciertos del modelo fueron estimados mediante ajuste de mínimos cuadrados a través de datos experimentales, encontrando una buena aproximación. También se han llevado a cabo estudios para determinar parámetros de transporte en el proceso de captura de CO₂; por ejemplo, Zhao *et al.* (2008) propusieron un modelo matemático basado en los balances de materia y energía para un proceso de absorción de CO₂ con membranas. Realizaron un estudio paramétrico variando la concentración de CO₂ en la alimentación, así como la presión y temperatura de operación, encontrando así parámetros de transporte para cada una de las condiciones de operación simuladas, además de relacionar dichos parámetros con propiedades como la permeabilidad, selectividad y área de la membrana. Posteriormente Merkel *et al.* (2010) realizaron un estudio de sensibilidad en membranas variando las condiciones de operación (presión y temperatura) concluyendo que es posible encontrar mejores condiciones de operación y así obtener mejores rendimientos en el proceso de captura de CO₂. Más adelante en el 2018 Moguel-Castañeda realizó un modelado matemático para el proceso de digestión anaerobia, además, de realizar una estimación paramétrica mediante el método de Levenberg-Marquardt, encontrando valores de R²=0.99, logrando así ajustar los datos experimentales al modelo propuesto.

1.3. Planteamiento del problema

El modelado de transporte de CO₂ en membranas densas se basa en la suposición de que las membranas son un medio homogéneo y es por ello que tradicionalmente se han empleado modelos de difusión fickiana. Sin embargo, en la estructura de las membranas densas las cadenas poliméricas, las cuales conforman la membrana, se deforman para permitir el paso de las moléculas de CO₂ por efecto de la presión y temperatura, provocando así un medio no homogéneo. Por tal motivo, este trabajo está dirigido al diseño de un experimento de transporte de CO₂ a través de membranas densas de Poliéster Amida en Bloque y al desarrollo de un modelo matemático que permita describir apropiadamente el proceso de transporte de CO₂ considerando un modelo de difusión anómala.

1.4. Justificación

El proceso de separación de CO₂ es un tema de investigación importante en los procesos industriales de purificación de gases de post-combustión y de gas natural. Actualmente, la tecnología de membranas poliméricas densas se ha utilizado ampliamente para la separación de CO₂. Tradicionalmente el estudio del proceso de transporte de CO₂ se lleva a cabo mediante el uso de modelos de difusión fickiana; sin embargo, como la membrana densa es un medio no homogéneo en este trabajo se considera pertinente estudiar el proceso de transporte de CO₂ con un modelo de difusión anómala buscando describir adecuadamente el proceso.

1.5. Hipótesis

El modelo de difusión anómala, comparado con el modelo Fickiano, describe de manera más precisa los datos experimentales del transporte CO₂ a través de membranas densas de Poliéster Amida en Bloque.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Modelar el transporte de CO₂, considerando difusión anómala, para describir el mecanismo solución-difusión en membranas densas de Poliéster Amida en Bloque.

1.6.2. Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar propiedades térmicas de membranas densas de Poliéster Amida en Bloque para realizar pruebas de permeabilidad.
- Determinar experimentalmente la permeabilidad y selectividad del CO₂ de membranas de Poliéster Amida en Bloque para obtener parámetros de transporte.
- Desarrollar un modelo matemático que considere difusión anómala para describir el transporte del CO₂ en membranas de Poliéster Amida en Bloque.
- Implementar un método de regresión no lineal para realizar el ajuste de parámetros del modelo propuesto.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Membranas

Una membrana es una barrera delgada, colocada entre dos fases o medios, que permite que uno o más constituyentes pasen selectivamente de un medio a otro en presencia de una fuerza impulsora apropiada mientras se mantiene el resto. Esta definición se basa en un nivel macroscópico, pero debe tenerse cuidado de que la separación sea a nivel microscópico como se presenta en la Figura ???. En consecuencia, se puede decir que un proceso de membrana es una combinación de transferencia de masa y momento. Se requiere de una fuerza externa para que se lleve a cabo el transporte a través de la membrana, la cual puede ser una fuerza mecánica (presión), química (concentración), térmica (temperatura) o eléctrica (voltaje) (Nakao *et al.*, 2019; Rea *et al.*, 2019; Mihir *et al.*, 2018; Maciel-Cerda *et al.*, 2016; Bernardo *et al.*, 2013).

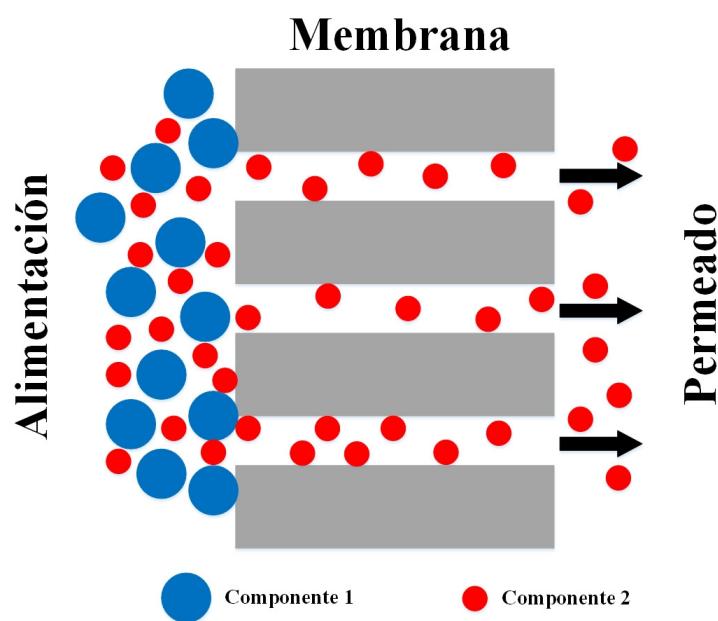


Figura 2.1: Esquema de un sistema de separación mediante una membrana (Fuente propia).

2.1.1. Clasificación de membranas

Existen diferentes tipos de membranas y su clasificación puede ser diversa: sólidas o líquidas, homogéneas (uniformes en su composición y estructura) o heterogéneas (no uniformes, principalmente estructuralmente), ver Figura 2.2.

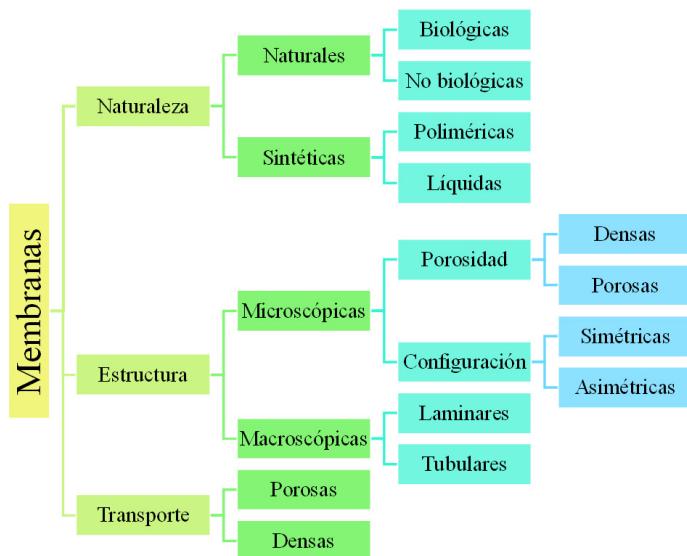


Figura 2.2: Clasificación de membranas (Mihir *et al.*, 2018).

Debido a la gran variedad de polímeros con los que se pueden diseñar membranas con diferentes características, como lo es su estructura, el uso de membranas poliméricas ha ido incrementando con el paso de los años (Mihir *et al.*, 2018; Mahdi *et al.*, 2016; Maciel-Cerda *et al.*, 2016). Las membranas poliméricas pueden dividirse en porosas y no porosas (densas).

a) Membranas porosas:

Las membranas porosas tienen una estructura rígida con poros distribuidos aleatoriamente. El proceso de separación se basa en el tamaño de poro con el que se diseñó la membrana y el tamaño de las moléculas que conformen las sustancias que desean separarse. Para describir el transporte de masa en este tipo de membranas es utilizada la difusión de Knudsen (Rea *et al.*, 2019; Paul *et al.*, 2018; Bernardo *et al.*, 2013).

b) Membranas no porosas:

También conocidas como membranas densas, este tipo de membranas presentan una alta compactación, y a diferencia de las otras, no contienen poros (Abedini *et al.*, 2010; Agregar referencias). El transporte de los gases través de las membranas densas se describe mediante un mecanismo de Solución-Difusión (S-D) (Ismail *et al.*, 2005), en donde la selectividad está regulada por la estructura molecular y los movimientos moleculares del polímero que permite el paso de ciertas moléculas de gas en función de sus diámetros cinéticos (Zhang *et al.*, 2013). Los fenómenos de transporte de las membranas poliméricas densas son completamente diferentes a los de las membranas porosas inorgánicas. El transporte de gas a través de membranas poliméricas densas podría describirse de manera confiable mediante el modelo S-D (Figura 2.3). De acuerdo con este modelo, los pasos principales del mecanismo de permeación de gas comprenden tres pasos:

- Las moléculas de gas se disuelven en la matriz del polímero, entre las cadenas.
- Las moléculas se mueven a las áreas de volumen libre de acuerdo con el menor grado de concentración (Wijmansb *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 2013).
- El gas se disuelve, o se evapora, en el otro lado de la membrana.

Los parámetros que definen las propiedades de permeabilidad en el caso de una membrana polimérica densa son sus propiedades de matriz, tales como densidad, naturaleza gomosa o vítreo, existencia de volumen libre, etc. Otra razón crítica de las diferencias de permeabilidad al gas, entre diferentes polímeros, variaciones de las interacciones fisico-químicas entre las moléculas de gas y las cadenas de polímeros en los diversos tipos de polímeros.

En los polímeros cristalinos, la adsorción de los gases es baja. Por otro lado, en los polímeros amorfos, las pequeñas moléculas de gas son muy permeables, el efecto de la conformación de las cadenas de polímeros es insignificante (no se producen fenómenos de hinchamiento) y el coeficiente D es constante. Por el contrario, las moléculas más grandes pueden inducir fenómenos de hinchamiento en la matriz del polímero, por lo tanto, la "velocidad" de difusión cambia y el coeficiente D depende de la concentración

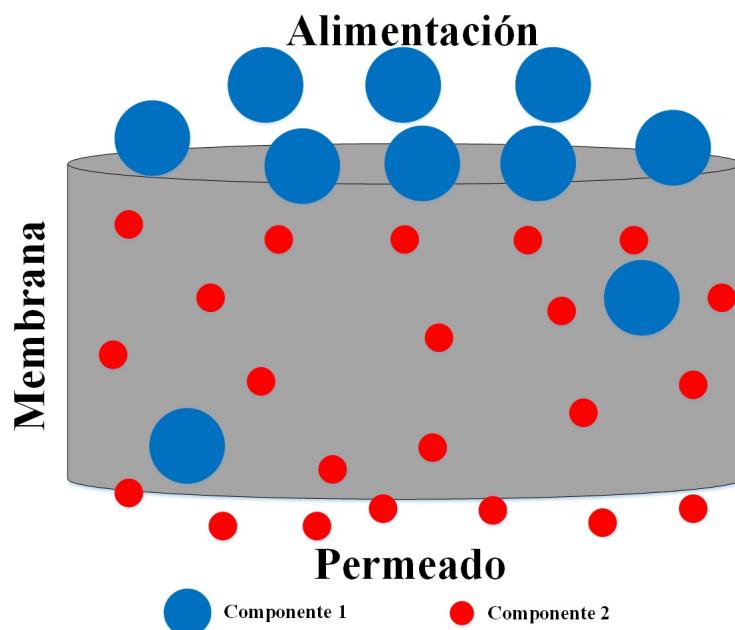


Figura 2.3: Representación del transporte de un gas en una membrana mediante solución-difusión.

de permeado. En los polímeros elastoméricos, debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas, los fenómenos de hinchamiento son más rápidos que el proceso de difusión y el coeficiente D depende solo de la concentración del permeado. Por otro lado, en polímeros con cadenas rígidas la hinchazón se produce lentamente y, por lo tanto, las moléculas difusivas se inducen a partir del grado de relajación de las macromoléculas. En este caso, el coeficiente D también depende del tiempo (Chen *et al.*, 2001; Bearman, 1961).

2.2. Técnicas de caracterización de materiales

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales una vez llevada a cabo la síntesis, por lo que es muy importante su determinación. Asimismo, la caracterización de un material es uno de los aspectos más importantes en la investigación y desarrollo de materiales. La morfología, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, entre otras, son de vital importancia para el estudio de la síntesis de materiales (Sarwar *et al.*, 2019; Soloukipour *et al.*, 2019; Jones *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2008).

2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC por sus siglas en inglés, es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la ciencia de materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales (Sole *et al.*, 2019; Drzeżdżon *et al.*, 2019; Ferrer *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2016). En la técnica experimental de DSC se dispone de dos cápsulas (Figura 2.4). Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando

tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC (Murakami *et al.*, 2008; Blom *et al.*, 2006; Frick *et al.*, 2004). Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC destacan las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vitrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

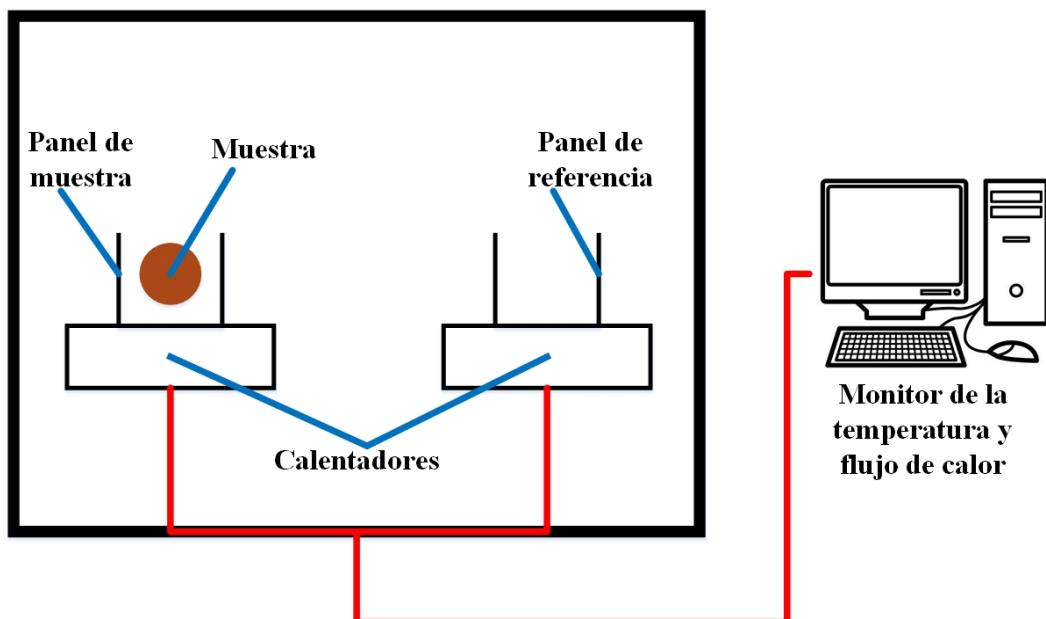


Figura 2.4: Esquema de un equipo DSC.

2.2.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico o TGA, por sus siglas en inglés, ha sido utilizado para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno (Dwivedi *et al.*, 2020; Cordaro *et al.*, 2017). Se debe aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea. El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (Figura 2.5).

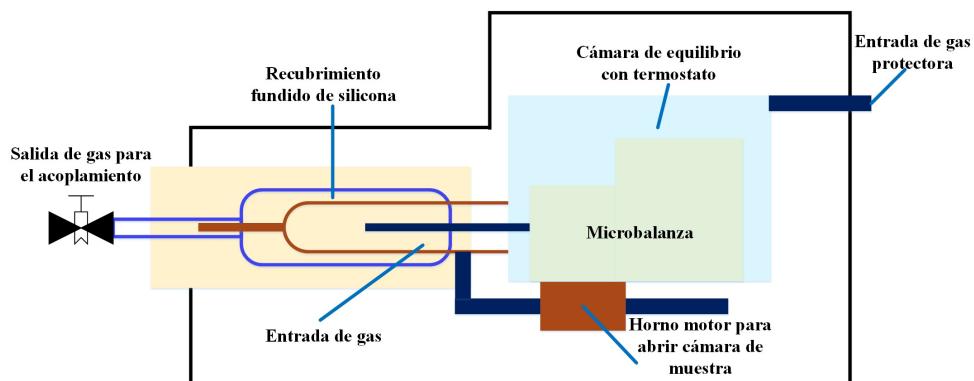


Figura 2.5: Esquema de un equipo TGA.

Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido. Como resultado del análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa. Este tipo de técnica es ampliamente utilizada en la caracterización cuantitativa y caracterización cinética de polímeros, carbón y arcillas, entre otros materiales (Talawar *et al.*, 2018; Loof *et al.*, 2016).

2.3. Parámetros de transporte en membranas densas

Actualmente existe la necesidad de encontrar nuevos materiales que permitan una adecuada separación de gases, las características inherentes a un buen material en purificación de mezclas gaseosas son una elevada permeabilidad (P) es decir y una buena selectividad (α). Sin embargo, estos materiales poseen algunos inconvenientes, como es su envejecimiento (disminución del volumen libre) y una tendencia a la plastificación (Nakao *et al.*, 2019; Rea *et al.*, 2019; Mihir *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2013; Cabedo, 2008).

El estudio teórico del transporte de gases en membranas densas trata varios aspectos físicos y fenómenos, por lo que requieren múltiples enfoques y se basan principalmente en el mecanismo Solución-Difusión, en el cual se aplica la teoría de los modelos de estado, las teorías de volumen libre para la descripción de las propiedades termodinámicas y cinéticas (Solubilidad y Difusividad) (Genduso *et al.*, 2019; Minelli *et al.*, 2019; Gooneie *et al.*, 2017; Crystal, 1995).

2.3.1. Coeficiente de permeabilidad

El coeficiente de permeabilidad puede ser definido como el producto de un coeficiente de solubilidad, un promedio de concentración y un coeficiente efectivo de difusión (También denominada permeabilidad), es una característica que depende del espesor de la membrana, del material polimérico y de la naturaleza del gas y se ve afectada por la variación de la presión (Mihir *et al.*, 2018). La permeabilidad en polímeros amorfos disminuye con la presión (Zhang *et al.*, 2013; Wijmans *et al.*, 1995).

2.3.2. Selectividad

Es un parámetro que representa la capacidad de un polímero de separar dos gases, A y B, en relación de sus valores de permeabilidades, por ello para una mezcla de gases A y B. Las membranas no porosas o densas tienen altas propiedades de selectividad, pero la velocidad de transporte de los gases a través del medio suele ser baja, es bien cono-

cido que las membranas de polímeros con alta permeabilidad tienen baja selectividad y viceversa (Mihir *et al.*, 2018).

2.3.3. Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión indica la rapidez con que penetran las moléculas de gas a través de la membrana y se estima a partir de los coeficientes de permeabilidad y solubilidad, es comúnmente expresado en cm^2/s (Zhang *et al.*, 2013; Wijmans *et al.*, 1995). En los materiales poliméricos, el coeficiente de difusión disminuye a medida que aumenta el tamaño molecular del gas penetrante, ya que las moléculas grandes interactúan con más segmentos de la cadena del polímero comparado con las moléculas pequeñas. Los coeficientes de difusión son también sensibles a la flexibilidad de las cadenas poliméricas y al volumen libre en el polímero, que depende de la cantidad de defectos y otras características estructurales que dan lugar a aberturas suficientemente grandes para permitir la difusión de los gases (Wijmans *et al.*, 1995).

2.3.4. Coeficiente de solubilidad

Este coeficiente se define como la relación de la concentración de gas en un polímero a una presión de gas. El coeficiente de solubilidad depende principalmente de la condensabilidad de las moléculas de gas penetrante, la cantidad de volumen libre y en menor medida a las interacciones específicas entre las moléculas del gas y el polímero (Zhang *et al.*, 2013). Se toma como un referente de la cantidad máxima de gas sorbido por la membrana a una presión de equilibrio. Dado que existe una relación entre el gas y el polímero que afecta la solubilidad, se ha observado que entre mayores sean las interacciones entre las moléculas de gas penetrante con los grupos funcionales del polímero, la solubilidad incrementará (Wijmans *et al.*, 1995).

2.3.5. Volumen libre

En los polímeros, el volumen libre es el espacio no ocupado por las moléculas del polímero y puede ser generado por ineficiencias en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas en estado sólido y por el movimiento molecular de los segmentos de la cadena del polímero. El volumen libre es una de las variables estructurales más importantes que influyen en las propiedades de transporte del gas en los polímeros. El modelo de Cohene-Turnbull predice que los coeficientes de difusión aumentan fuertemente a medida que aumenta el volumen libre. El volumen libre se calcula como la diferencia entre el volumen específico experimental y el volumen teórico ocupado por las cadenas poliméricas (Mihir *et al.*, 2018; Moore *et al.*, 2004).

2.3.6. Plastificación

Uno de los gases que produce en mayor cuantía el fenómeno de plastificación es el CO₂. El fenómeno de la plastificación inducida por el CO₂, trae como consecuencia un mínimo de la permeabilidad a cierta presión, una dependencia temporal de la permeabilidad al CO₂ por encima de la presión de plastificación y una disminución de la selectividad del CO₂ respecto a otros gases a presiones elevadas. La plastificación ocurre cuando la concentración de las moléculas de un permeante es suficientemente alta para facilitar el movimiento segmental de las cadenas de polímero. Por ello, en el uso industrial de las membranas, la plastificación es un fenómeno que impide su aplicación en diversos procesos como lo es la separación a alta presión de CO₂/CH₄ en el procesamiento del gas natural. La plastificación se halla usualmente restringida a los polímeros amorfos, o a los polímeros con un grado bajo de cristalinidad, debido a la limitada compatibilidad de los plastificantes con los polímeros cristalinos (Minelli *et al.*, 2013; Cabedo, 2008; Okamoto *et al.*, 1997).

2.4. Modelos de transferencia de masa

Los fenómenos de transporte se definen como la transferencia de una propiedad dada mediante el movimiento molecular a través de un medio que puede ser un fluido (gas o líquido) o un sólido. Esta propiedad que se transfiere puede ser masa, calor o momento (Parmryd *et al.*, 2019; Rea *et al.*, 2019; Zhokh *et al.*, 2017; Bear *et al.*, 2012; Slattery *et al.*, 2007; Bird, 2002; George *et al.*, 2001).

El fenómeno de difusión puede definirse como el proceso en el cual moléculas, partículas o iones se desplazan de forma natural desde regiones de altas concentraciones a regiones de menor concentración (Bear *et al.*, 2012; George *et al.*, 2001; Slattery *et al.*, 1999; Ingham *et al.*, 1998). Es de suma importancia en la descripción de innumerables procesos en distintos contextos de la ingeniería. Por ejemplo, en procesos de destilación, absorción, secado, adsorción y membranas, la transferencia difusiva de masa se ve involucrada (Plawsky *et al.*, 2020; Parmryd *et al.*, 2019; Slattery *et al.*, 2007; Slattery *et al.*, 1999).

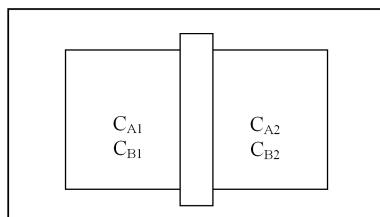


Figura 2.6: Representación de dos recipientes que contienen dos sustancias distintas.

Supongamos dos recipientes que contienen una mezcla de dos sustancias (*A* y *B*) con distinta concentración a la misma presión (*p*) y temperatura (*T*) separados por una pared impermeable (Figura 2.6). Al eliminar el tabique las dos fases entran en contacto y el movimiento molecular elimina las diferencias de concentración entre las fases. Si $C_{A1} < C_{A2}$ será más probable que las moléculas crucen un plato determinado ($x=x_0$) hacia la izquierda que hacia la derecha hasta que las concentraciones a ambos lados del plano se igualen.

La difusión es un movimiento macroscópico de los componentes del sistema debido a diferencias de concentración. En el sistema propuesto esta difusión desaparece cuando las diferencias de concentración se anulan. Experimentalmente la velocidad de flujo ($\frac{dJ_A}{dt}$) a través de un plano es proporcional al área del mismo y al gradiente de concentración.

$$\frac{dJ_A}{dt} = -D_{ABA}A \frac{dC_A}{dx} \quad (2.1)$$

Esta es la primera Ley de Fick válida cuando la fuerza impulsora no es muy grande. D_{AB} es el coeficiente difusión y depende de P, T y C_A , por lo que en principio variará a medida que se produce la difusión, en un estado no estacionario se debe considerar la variación en el tiempo. Por ejemplo, cuando la difusión de un soluto desde el fondo de un vaso, la concentración de soluto variará con la posición y del tiempo, cuando haya pasado un tiempo infinito se alcanzará una disolución homogénea de concentración. Considerando cómo cambia la concentración en una capa perpendicular a la dirección de difusión (x) situada en (x_0) de área A y espesor Δx . En la Figura 2.7 se presenta un esquema de un espesor de volumen sobre el cual se aplicará un balance de materia.

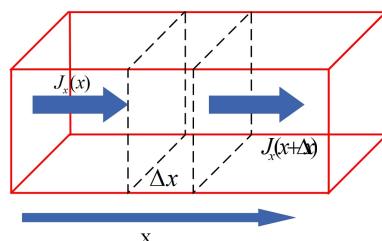


Figura 2.7: Representación de un balance de materia aplicada a un volumen diferencial.

El número de moles de la sustancia que se difunde, que entran por x_0 por unidad de tiempo se puede expresar como densidad de flujo por el área: $J_x(x_0) \bullet A$. El número de moles de la sustancia que se difunde, que abandonan la capa por $x_0 + \Delta x$ por unidad de tiempo sería: $J_x(x_0 + \Delta x) \bullet A$.

Por tanto, la variación en el número de moles de la sustancia que se difunde por unidad

de tiempo en la capa considerada es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = AJ_x(x_0) - AJ_x(x_0 + \Delta x) = A [J_x(x_0) - J_x(x_0 + \Delta x)] \quad (2.2)$$

Dividiendo ambos lados de la expresión por el volumen de la capa $V = A \bullet \Delta x$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_x(x_0) - J_x(x_0 + \Delta x)}{\Delta x} \quad (2.3)$$

En el límite cuando Δx tiende a 0 (dx), la parte derecha se convierte en la definición de derivada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_x(x_0) - J_x(x_0 + dx)}{dx} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (2.4)$$

Esta es una ecuación de continuidad ya que equivale a decir que la velocidad de cambio en la concentración es la diferencia entre lo que entra y lo que sale. Si se sustituye la densidad de flujo por el valor dado por la primera ley de Fick se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (2.5)$$

Suponiendo que el coeficiente de difusión no depende de la composición y de la posición puede retirarse de la derivada, quedando entonces:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

Esta es la segunda ley de Fick, la cual indica que la velocidad de variación de la concentración es proporcional a la segunda derivada espacial de la misma.

2.5. Métodos de estimación paramétrica

En varios campos de la ingeniería se requiere del uso de modelos matemáticos para propósitos de análisis, diseño, simulación y control de procesos, sin embargo, a menudo es necesario tener representaciones precisas de sistemas físicos específicos, por lo tanto, dichos modelos necesitan ajustar sus parámetros para representar el sistema de interés (De Keninck *et al.*, 2019; Aster *et al.*, 2018; Gavin *et al.*, 2011; Van den Bos *et al.*,

2007). En esta sección se presenta una descripción de algunas técnicas de tipo no lineal, basadas en el método de mínimos cuadrados, como: el método de gradiente descendente, Gauss-Newton y Levenberg-Marquard. Estos algoritmos son iterativos y buscan aproximar una función analítica o sistema de ecuaciones a datos medidos que representan la dinámica de un sistema real. Además, calculan una estimación racional de uno o más parámetros desconocidos, donde el ajuste se evalúa por medio del criterio de Chi-cuadrada (X^2).

Si la implementación de cada técnica es adecuada, el grado de convergencia a la minimización del error entre los datos obtenidos por el modelo y los datos reales va a depender de factores como, el tipo de función a ajustar, las condiciones iniciales, el rango de ajuste y el número de parámetros desconocidos (Bañuelos *et al.*, 2015). Además, no es posible garantizar que las técnicas siempre converjan al mejor resultado, ya que dependerá principalmente de las condiciones iniciales propuestas. Considerando $y(t; p)$ como la función a ajustar, donde t es la variable independiente y P es un vector de parámetros desconocidos de tamaño n a un conjunto de m datos medidos (t_i, y_i) . La función objetivo a minimizar son los errores cuadrados entre los datos reales $\hat{y}(t_i)$ y los evaluados en la función de ajuste $y(t_i, P)$. La definición del error está dada por la siguiente expresión:

$$X^2(P) = \sum_{i=1}^m [y(t_i) - \hat{y}(t_i : p)]^2 \quad (2.7)$$

La función \hat{y} es un modelo no lineal propuesto que se utiliza para alcanzar la minimización de X^2 con respecto a los nuevos parámetros, los cuales se estiman iterativamente hasta ajustar el modelo. El objetivo de cada iteración es de encontrar una perturbación h capaz de conducir el cambio de los parámetros hacia una solución que minimice el criterio de la Ecu. 2.7.

2.5.1. Método de gradiente descendente

El método de gradiente descendente (GD) se basa en encontrar la raíz de la ecuación no lineal a partir del cálculo del gradiente en cada iteración, el cual disminuirá a medi-

da que se aproxime a la raíz. Si bien el método sigue siendo utilizado, la convergencia del mismo es tardado e incluso resulta ser ineficiente cuando el incremento de paso es grande (Yu *et al.*, 2011). El método GD es un método de minimización general donde se actualiza el o los parámetros desconocidos en una dirección descendente, dicha dirección, es opuesta al gradiente de la función objetivo (Ecu. 2.7). Utilizando la función objetivo en forma matricial para resolverla se tiene:

$$X^2(P) = (y - \hat{y}(P))^T (y - \hat{y}(P)) \quad (2.8)$$

desarrollando matemáticamente la Ecu. 2.8 anterior se obtiene:

$$X^2(P) = y^T y - y^T \hat{y} - \hat{y}^T y + \hat{y}^T \hat{y} \quad (2.9)$$

$$X^2(P) = y^T y - 2y^T \hat{y} + \hat{y}^T \hat{y} \quad (2.10)$$

ahora para minimizar la función objetivo, se determina la derivada de Ecu. 2.7 y se iguala a 0 para asegurar que el error disminuya de forma asintótica tal que:

$$\frac{\partial^2 X^2(P)}{\partial P^2} = \frac{\partial}{\partial P} (y^T y - 2y^T \hat{y} + \hat{y}^T \hat{y}) = -2y^T \frac{\partial \hat{y}}{\partial P} + \frac{\partial \hat{y}^T \hat{y}}{\partial P} = -2y^T \frac{\partial \hat{y}}{\partial P} + 2\hat{y}^T \frac{\partial \hat{y}}{\partial P} \quad (2.11)$$

De esta forma se obtiene:

$$X^2(P) = -2(y - \hat{y})^T \frac{\partial \hat{y}}{\partial P} \quad (2.12)$$

donde $\frac{\partial \hat{y}}{\partial P}$ se refiere al término de la Jacobiana evaluada en cada dato medido por cada parámetro desconocido tal que:

$$J(t) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(t)}{\partial P_1} & \frac{\partial f_1(t)}{\partial P_2} & \cdots & \frac{\partial f_1(t)}{\partial P_n} \\ \frac{\partial f_2(t)}{\partial P_1} & \frac{\partial f_2(t)}{\partial P_2} & \cdots & \frac{\partial f_2(t)}{\partial P_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_m(t)}{\partial P_1} & \frac{\partial f_m(t)}{\partial P_2} & \cdots & \frac{\partial f_m(t)}{\partial P_n} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

de modo que la representación del parámetro de actualización h_{gd} que se define como el cambio de los parámetros ajustados en cada iteración se tiene en la Ecu. 2.14.

$$h_{gd} = \alpha J^T (y - \hat{y}) \quad (2.14)$$

y α es un escalar positivo constante que va de 0-1, el cual indica el tamaño del paso en la dirección del gradiente descendente. En situaciones con demasiados parámetros este método resulta ser poco eficiente y utiliza largos tiempos de cómputo (Bard, 1970).

2.5.2. Método de Gauss-Newton

El método de Gauss-Newton a diferencia del método de gradiente descendente, tiene una convergencia más rápida ya que el número de paso puede ser mayor y obtener aproximaciones buenas. Sin embargo, este método puede presentar divergencia cuando la función del error es grande (Chapra *et al.*, 2006).

El método de Gauss-Newton (GN) es un método para minimizar una función objetivo, en el cual se desea aproximar un problema de mínimos cuadrados no lineales a uno de mínimos cuadrados lineales. En este se supone que la función objetivo es aproximadamente cuadrática en los parámetros cercanos a la solución óptima. Generalmente, el método de Gauss-Newton converge mucho más rápido que los métodos de gradiente descendente en funciones de comportamiento suave. La función evaluada con los parámetros del modelo perturbado puede ser aproximada localmente a través de una expansión de la serie Taylor de primer orden descrita en la siguiente ecuación (Björck, 1996):

$$\hat{y}(p + h) \approx \hat{y}(p) + \left[\frac{\partial \hat{y}}{\partial P} \right] h = \hat{y} + Jh \quad (2.15)$$

Al expandir el término X^2 se tiene:

$$X^2(P + h) = X^2(P) + \left. \frac{\partial X^2(P + h)}{\partial P} \right|_{P=P} h \quad (2.16)$$

A partir de la definición de $X^2(P + h) = X^2(P) + Jh$ se deriva para llegar a:

$$\left[\frac{\partial X^2(P+h)}{\partial P} \right] h = \left[\frac{\partial X^2(P)}{\partial P} + \frac{\partial Jh}{\partial P} \right] h \quad (2.17)$$

Evaluando en la Ecu. se obtiene:

$$X^2(P+h) = y^T y - \hat{y}^T \hat{y} - 2y^T - 2(y - \hat{y})^T \frac{\partial \hat{y}}{\partial P} h + h^T J^T J h \quad (2.18)$$

Para obtener la actualización del parámetro h que minimiza a X^2 es encontrada a partir de la sustitución en $\frac{\partial X^2}{\partial h} = 0$ tal que:

$$\frac{\partial X^2}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left[-2(y - \hat{y})^T \frac{\partial \hat{y}}{\partial P} h + h^T J^T J h \right] \quad (2.19)$$

donde el parámetro de actualización h que minimiza la función objetivo se representa como:

$$(J^T J) h_{gn} = J^T (y - \hat{y}) \quad (2.20)$$

Además, se considera la siguiente suposición $m \geq n$, ya que de lo contrario la matriz $J^T J$ no es invertible y las ecuaciones normales no pueden ser resueltas. El algoritmo de Gauss-Newton se puede derivar por aproximación lineal del vector de los errores $(y - \hat{y})$. Cabe destacar que en este método se hace una aproximación de la matriz Hessiana por medio de la matriz Jacobiana esto evita el cálculo de la segunda derivada. Sin embargo, la matriz $J^T J$ no siempre es invertible, por lo tanto, en el caso de que el método de Gauss-Newton no funcione, este inconveniente puede ser superado mediante la adición de un factor de amortiguación

2.5.3. Método de Levenberg-Marquardt

El método de Levenberg-Marquardt (LM) descrito resulta ser una técnica más estable, la razón es que combina los métodos mencionados anteriormente. Básicamente, cuando el parámetro calculado tenga una evaluación alejada de la raíz, se comportará como el método de Gauss-Newton realizando el incremento de paso más grande y cuando se

aproxime a la raíz, se comportará como el método de gradiente descendente realizando el incremento de paso más pequeño hasta su convergencia. A pesar de que el método de Levenberg-Marquardt es un poco más lento que el de Gauss-Newton, se compensa con la robustez que presenta para su convergencia (Gavin, 2011).

El algoritmo de LM fue formulado inicialmente por Kenneth Levenberg en 1944, años más tarde fue desarrollado por Donald Marquardt, éste proporciona una solución numérica para un problema de minimización de una función no lineal. Mantiene una convergencia estable y se usa comúnmente en el campo de redes neuronales. El LM es un método iterativo basado en la técnica de GN que se adapta a las diferentes actualizaciones de los parámetros gracias a la adición del parámetro de amortiguamiento, esto hace que el método de LM sea más robusto y rápido que los dos anteriores, donde el paso iterativo h_{lm} que describe como:

$$(J^T J + \lambda I) h_{lm} = J^T (y - \hat{y}) \quad (2.21)$$

donde I es la matriz de identidad, la matriz Jacobiana J es de tamaño $[m * n]$ y se emplea en el algoritmo de LM para obtener la matriz Hessiana ($J^T J$), la cual es importante evitar que se vuelva no invertible, para esto es necesario agregar un término de amortiguamiento λ que se actualiza en cada iteración para asegurar la disminución del error. Dependiendo de la proximidad que se tenga con la solución, λ se autoajusta tomando valores pequeños si el algoritmo se encuentra cerca de la solución y el método se comporta como Gauss-Newton, de forma contraria; adquiere valores grandes si se encuentra lejos de la solución es decir si $X^2(P + h_{lm}) > X^2(P)$ y el método se comporta como gradiente descendente. El parámetro λ se inicializa para que sea grande, de modo que las primeras actualizaciones sean pequeños pasos en la dirección del GD y de esta forma se obtiene un método que se adapta cambiando su amortiguación de acuerdo a cada paso de la iteración (Marquardt, 1963; Lampton, 1997).

Capítulo 3

Metodología

3.1. Síntesis y caracterización de membranas de Poliéter Amida en Bloque

La síntesis de las membranas de PEBA se llevó a cabo mediante el método de vaciado en placa (Duan *et al.*, 2019; Fatereh *et al.*, 2018; Morteza *et al.*, 2018; Mahmoudi *et al.*, 2015; Shiring *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2004). Primero en un vial se preparó una solución de 0.3 g de PEBA 2533 (Arkema) con 4 mL de cloroformo (JT Baker), dicha solución se calentó a 45°C y se dejó en agitación (240 rpm) durante 24 h en una parrilla (IKA C-MAG HS7). Posteriormente se sometió a un baño ultrasónico durante 20 min a 3000 rpm en un sonicador (Symphony), para así desaparecer los grumos que existieran en la solución, los cuales pueden ocasionar deformaciones en la membrana. Una vez llevada a cabo la centrifugación, la solución obtenida se vació en un recipiente circular de vidrio, dicho recipiente fue cubierto para evitar que la solución se contaminara, se dejó reposar durante 24 h aproximadamente. Después de dicho tiempo se procedió a retirar la membrana del molde de forma que no sufriera deformaciones en su estructura y se sometió a un proceso de calentamiento con una rampa de temperatura de 40-80-120°C durante 24 h en una estufa Yamato (ADP 300C) para asegurar que todo el cloroformo de las membranas fuera eliminado. Una vez transcurrido el proceso de secado las membranas se encontraban listas para las pruebas de permeabilidad.

Las membranas obtenidas fueron sometidas a una Calorimetría Diferencial de Barrido y un Análisis Termogravimétrico (Fatereh *et al.*, 2019; Meshkat *et al.*, 2019; Meshkat *et al.*, 2018; Kaliaguine *et al.*, 2018; Hou *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018).

3.2. Pruebas de permeabilidad

Para llevar a cabo las pruebas en las membranas se utilizó un equipo de permeación de gases diseñado especialmente por Dert Nurske Veritas DNVGL (Dublin, Ohio, EUA), ver Figura 3.1. Se empleó una celda de permeación de gases mezclados marca Infra (CO_2 y CH_4 10 %-90 %), dicha celda es un dispositivo de acero inoxidable compuesto por dos cámaras: cámara de alta presión A (alimentación) y cámara de baja presión B (permeado). La cámara A tiene una entrada para el gas de alimentación mientras que la cámara de permeado tiene una salida que conecta al sistema de medición de la composición del flujo permeado (cromatógrafo de gases Micro GC con detector de conductividad térmica). El dispositivo dispone de controladores digitales para programar la temperatura de ensayo, la cual es medida con termopares (T) y sensores de presión (P) (Swagelok), colocados en el interior de ambas cámaras y una electroválvula (Swagelok). La cámara de baja presión además cuenta con la entrada de gas de arrastre (Helio) (Infra) y salida del gas (gas de arrastre y gas permeado por la membrana) hacia el cromatógrafo de gases. La alimentación de gas de arrastre, mezcla de gases para ensayo y gas de limpieza se regula mediante una válvula de tres vías. El ingreso de gas de alimentación al dispositivo es controlado mediante una electroválvula administrada por el software Labview. El flujo de salida de gas de la cámara de alta presión, así como el flujo de gas de arrastre que ingresa a la cámara de baja presión es controlado mediante flujómetros digitales (F) (AA Albrog) que a su vez son regulados con rotámetros (I) (Omega).

Se utilizó una membrana de PEBA colocada sobre un soporte poroso entre ambas cámaras operando a de 35, 45 y 55 °C, y presiones de 50, 150 y 250 psi. Se utilizaron estas condiciones de operación debido a que se encuentran dentro del rango de operación de los procesos de extracción de gas natural (Adewole *et al.*, 2013; Brunetti *et al.*, 2010). Una vez que se colocó la membrana en la celda de permeación fue necesario conectar todas las válvulas y sensores (presión y temperatura), con el fin de monitorear todo el proceso. El permeado de los gases a través de la membrana se determinó utilizando un cromatógrafo de gases F donde se midió la composición de la corriente permeada durante

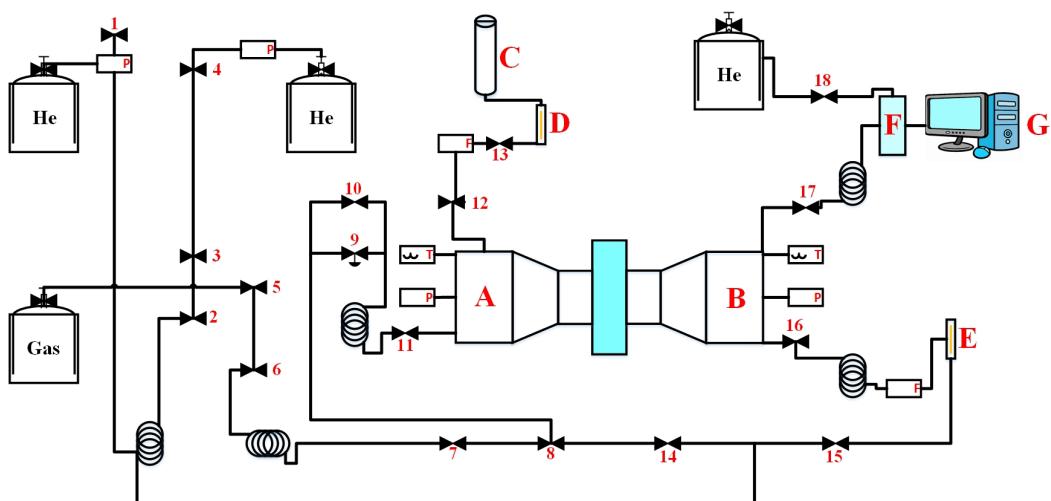


Figura 3.1: Esquema del equipo de permeación de gases (CIQA, 2018).

todo el tiempo que duró el experimento. Una vez instalado todo el equipo de permeación de gases se llevó a cabo una prueba de fugas haciendo pasar una corriente de Helio en un período de 12 a 24 h. Posterior a la prueba de fugas se realizaron los experimentos de permeación de gases, alimentando la mezcla de gases (CO_2 y CH_4) a la cámara de permeación, para cada una de las condiciones de operación deseadas.

3.3. Cálculo de Permeabilidad, Selectividad, Difusividad y Solubilidad

Con base a los datos recolectados por cromatografía de gases se calculó la concentración y el flujo de los gases permeados a las diferentes condiciones de ensayo la Ecuación (Liu *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2001):

$$P = \frac{\delta Q}{A} \frac{C_{SS}}{p_1 - p_0} \quad (3.1)$$

Donde δ es el espesor de la membrana (cm), Q es el flujo de Helio (cm^3/s), A el área activa de la membrana (cm^2), C_{SS} es la concentración calculada para cada gas (ppm mol), p_1 y p_0 son las presiones parciales de los gases aguas arriba y abajo respectivamente (cm Hg). A su vez el flux de CO_2 a través de la membrana puede ser determinado a partir de la permeabilidad como (Sridhar *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2004):

$$J = \frac{P}{\delta} \Delta p \quad (3.2)$$

A partir de la permeabilidad puede calcularse la selectividad (α), la cual se expresa como la relación entre las permeabilidades de ambas especies (P_A y P_B) (Azizi *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2008; Sridhar *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2001).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3.3)$$

El coeficiente de difusión experimental (D) puede determinarse como la relación entre el espesor (δ) de la membrana y seis veces el tiempo de respuesta (θ) (Kalantari *et al.*, 2019; Lin *et al.*, 2001).

$$D = \frac{\delta}{6\theta} \quad (3.4)$$

Mientras que el coeficiente de solubilidad (S) puede expresarse como la relación de la permeabilidad (P) entre el coeficiente de difusión (Kalantari *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018; Lin *et al.*, 2001).

$$S = \frac{P}{D} \quad (3.5)$$

3.4. Modelado del mecanismo Solución-Difusión

El fenómeno de S-D establece que el transporte de los componentes a través de una membrana consta de tres procesos fundamentales:

- Disolución de las moléculas de soluto (CO_2) en la superficie corriente arriba de la membrana.
- Difusión de las especies disueltas a través de la matriz de la membrana.
- Desorción de las moléculas de soluto (CO_2) en el lado corriente abajo (lado permeado) de la membrana. Cabe mencionar que, cuando se manejan elevados flujos volumétricos del soluto, las resistencias a la transferencia de masa externa, en las películas adyacentes a la membrana, son despreciables.

3.4.1. Modelo de difusión fickiana

Considerando transporte de masa por difusión en estado dinámico:

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = \frac{\partial J_{\text{CO}_2}}{\partial x} \quad (3.6)$$

Y las siguientes condiciones de frontera:

$$C_{\text{CO}_2}|_{x=0} = S_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}|_{x=0} \quad y \quad C_{\text{CO}_2}|_{x=\delta} = S_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}|_{x=\delta} \quad (3.7)$$

Donde: $C_{\text{CO}_2}|_{x=0}$ es la concentración de CO_2 del lado izquierdo de la membrana, S_{CO_2} es la solubilidad del CO_2 , P_{CO_2} es la permeabilidad del CO_2 y $C_{\text{CO}_2}|_{x=\delta}$ es la concentración de CO_2 del lado derecho de la membrana.

La descripción del flux de CO_2 se hará mediante la Ley de Fick:

$$J_{\text{CO}_2} = -D_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial x} \quad (3.8)$$

Donde D_{CO_2} es la difusividad molecular del CO_2 calculada experimentalmente. Luego se sustituye la Ecc. 3.8 en la Ec. 3.6 y se obtiene:

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = D_{\text{CO}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} \quad (3.9)$$

3.4.2. Modelo de difusión anómala

Sabiendo que el proceso difusivo es el más importante en el mecanismo S-D se consideró un coeficiente de Difusión efectiva (D_{eff}):

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

Donde D_{eff} es definido como:

$$D_{eff} = D_{CO_2} f(T, p) \quad (3.11)$$

Donde D_{CO_2} es la difusividad del CO₂ experimental y $f(T, p)$ es una función que depende de la presión y temperatura del sistema, y engloba a propiedades estructurales y reológicas de la membrana.

Por lo tanto, al sustituir la Difusividad efectiva (Ec. 3.11) en la Ec. 3.10, se obtiene:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{CO_2} f(T, p) \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad (3.12)$$

En este caso para llevar a cabo la evaluación del modelo se requerirá de la estimación del parámetro $f(T, p)$ para determinar el valor de D_{eff} .

3.5. Ajuste paramétrico

En este trabajo se considera el método de LM donde se ajustaron los datos experimentales (Concentración de CO₂) para el modelo de difusión anómala, donde los parámetros a estimar (p) son τ y e para cada una de las corridas experimentales (9 en total). Para lograr este ajuste el método de LM busca minimizar el error entre los datos experimentales en el tiempo $y(t_i)$ y los datos obtenidos por el modelo matemático $\hat{y}(t_i : p)$ como en la Ec. 3.13:

$$r = y(t_i) - \hat{y}(t_i : p) \quad (3.13)$$

Por ello se linealizan las funciones no lineales para minimizar ($X^2(p)$), donde $X^2(p + h_{lm})$ puede ser considerada como la solución. Entonces, al realizar la expansión por series de Taylor al segundo término de aproximación (Marquardt, 1963), tal que:

$$X^2(p + h_{lm}) = \hat{y}(p) + \left. \frac{d\hat{y}(p + h_{lm})}{dp} \right|_{(p=p)} \quad (3.14)$$

donde h_{lm} es el paso necesario para que los parámetros p ajusten el modelo de los datos experimentales. Para asegurar que la solución minimice el error se aplica $\frac{dX^2}{dh_{lm}} = 0$ a la Ec. 3.11, de esta forma se puede obtener el valor del paso iterativo h_{lm} , expresándose como:

$$h_{lm} = [J^T J + \lambda I]^{-1} J^T (y - \hat{y}) \quad (3.15)$$

A partir de la Ec. 3.12 se obtiene el cambio para los parámetros, la iteración del algoritmo se terminó cuando se cumplió la condición de que la magnitud del error estuviera dentro de la tolerancia impuesta, en este caso el valor de la toleracia fue de 0.001.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Síntesis y caracterización térmica de membranas de Poliéter Amida en Bloque

Se sintetizaron membranas densas de apariencia uniforme, flexible y homogénea a partir de PEBA (Figura 4.1), las cuales se caracterizaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

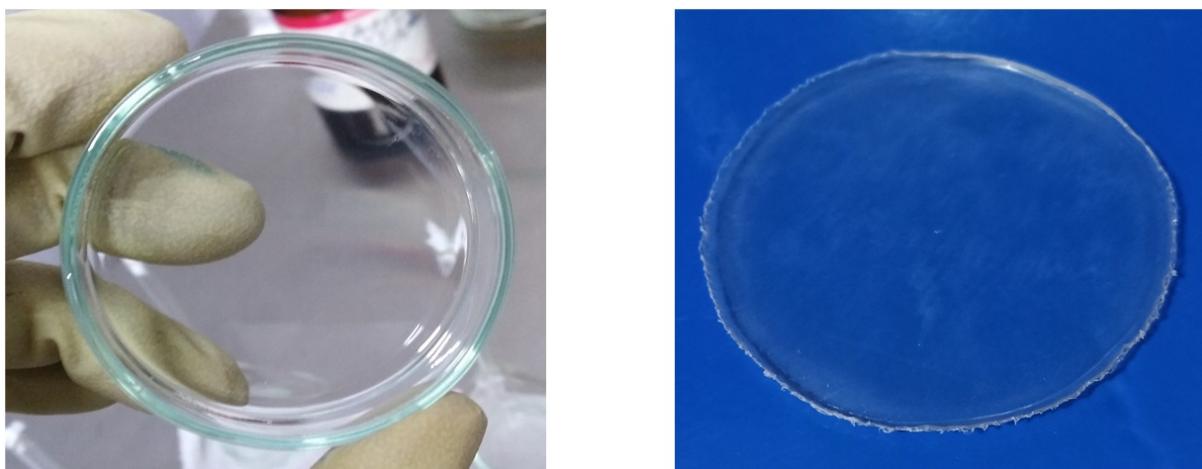


Figura 4.1: Membranas de PEBA sintetizadas mediante el método de vaciado en placa.

La TGA se llevó a cabo para analizar la posible descomposición térmica de la membrana de PEBA como se muestra en la Figura 4.2. El inicio de la descomposición térmica para el PEBA inicia a los 380°C que es donde comienza la degradación de la membrana, dicha temperatura es consistente con la literatura (Soloukipour *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2016; Gu *et al.*, 2013). La membrana de PEBA muestra estabilidad térmica a las condiciones de operación establecidas para este estudio (55°C), además de poder ser aplicado a procesos de separación de CO_2 proveniente del gas natural ($30\text{-}60^{\circ}\text{C}$).

El termograma DSC de la membrana de PEBA se muestra en la Figura 4.3, donde se observa el flujo de calor liberado por la membrana al suministrar energía, destaca la presencia de dos endotermas a 130°C y 155°C . Estas señales pueden atribuirse a la fusión de la fracción cristalina de los bloques de políoxido de etileno y poliamida, respectivamente (Soloukipour *et al.*, 2017; Choudhari *et al.*, 2015; Sridhar *et al.*, 2007); específicamente

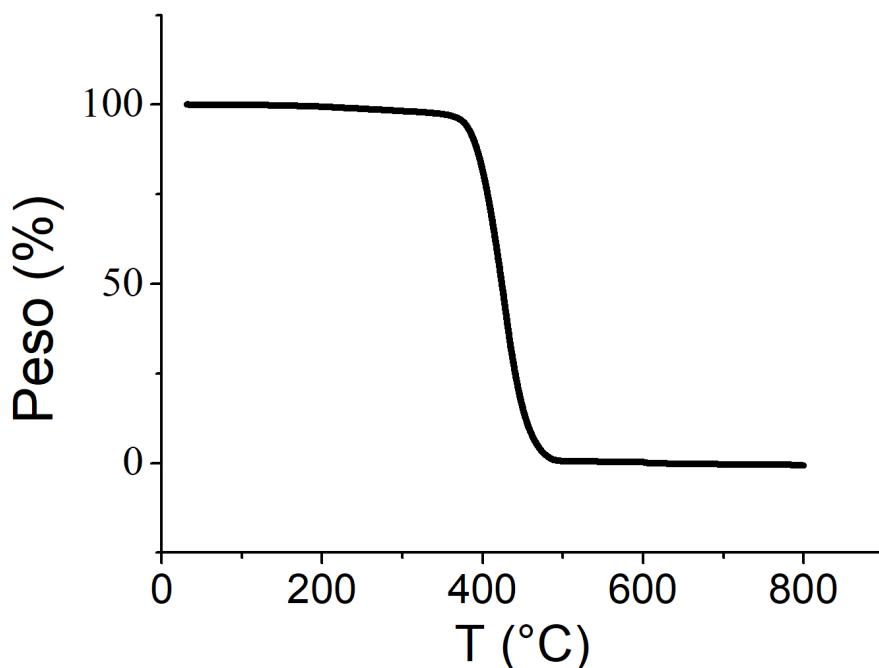


Figura 4.2: Resultados de la prueba de TGA aplicada las membranas sintetizadas a partir de PEBA

(Sridhar *et al.*, 2007) argumentan que estas endotermas son características de polímeros empleados en el diseño de membranas con morfología amorfa. Adicionalmente es conocido que el método de vaciado en placa se utiliza para fabricar membranas densas (Mihir, 2018).

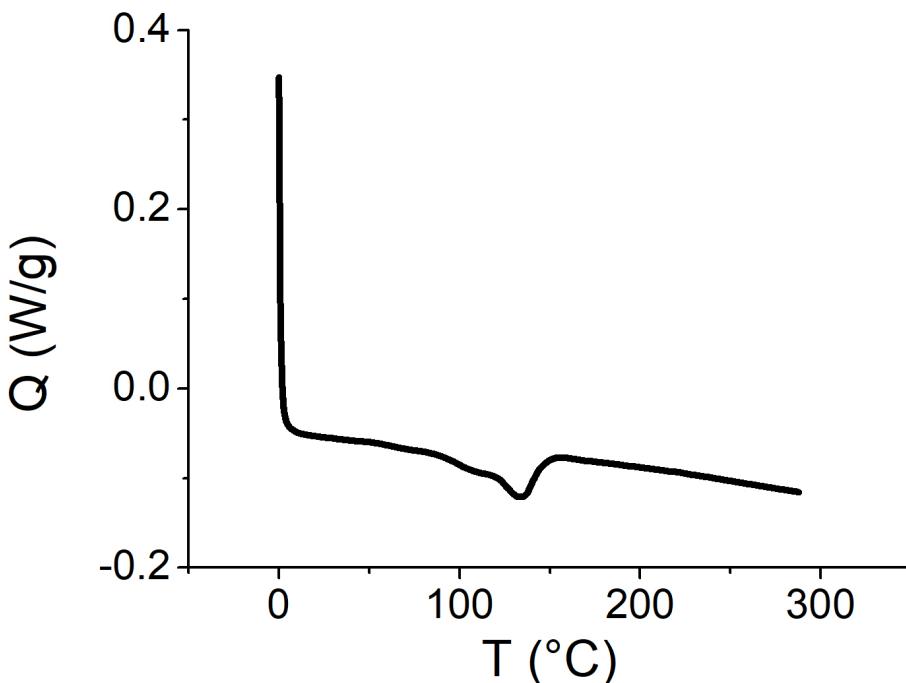


Figura 4.3: Resultados de la prueba de DSC aplicado a las membranas sintetizadas a partir de PEBA

4.2. Pruebas de permeabilidad

Los resultados de los experimentos de permeabilidad para las membranas sintetizadas a partir de PEBA a diferentes condiciones de operación se presentan a continuación. En la Figura 4.3 se muestran las curvas concentración-tiempo (ppm mol-h) aguas abajo para cada componente (CO_2 y CH_4) a condiciones de 35°C , 50 psi y 10 horas de operación, estas curvas mostraron una gran diferencia entre la concentración para cada componente. El CO_2 mostró valores de concentración de 600 ppm mol mientras que la concentración del CH_4 se mantuvo oscilando en valores cercanos a las 100 ppm mol. Esto indica que la membrana de PEBA presenta mayor permeabilidad del CO_2 comparada con el CH_4 .

La concentración del CO_2 alcanzó el estado estacionario en un tiempo aproximado de 2 horas de operación, pues a partir de este tiempo la concentración se mantuvo estable. Se

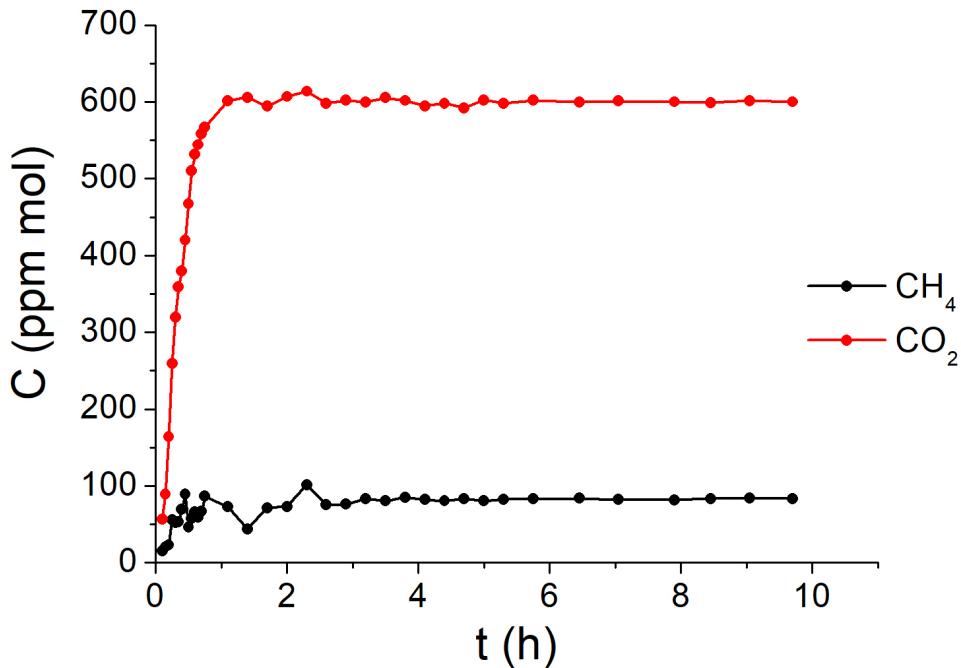


Figura 4.4: Cromatograma de la prueba de permeabilidad a 35 °C y 50 psi.

obtuvo una curva concentración-tiempo por cada corrida experimental para cada una de las condiciones de operación indicadas en la sección 3.2, las cuales se hicieron por triplicado, posteriormente se procedió a realizar los cálculos de permeabilidad y selectividad con las Ecuaciones 3.1 y 3.3 respectivamente.

4.3. Efecto de la presión y temperatura sobre la permeabilidad y selectividad del CO₂

Se calculó la permeabilidad del CO₂ y CH₄ para cada una de las condiciones de operación en función de la presión y la temperatura (Tabla 4.1). Los valores de permeabilidad del CO₂ obtenidos se encontraron en un rango de 118.59 – 196.76 barrer, dichos valores se encuentran dentro del rango reportado en la literatura de 40 hasta 400 barrer (Zhang *et al.*, 2019; Lulianelli *et al.*, 2019; Kobayashi *et al.*, 2019; Asghari *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2018; Vinoba *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2016; Zou *et al.*, 2006; Jiraratananon *et al.*, 2002), siendo el valor más alto encontrado a condiciones de 55 °C y 50 psi. Con respecto a la permeabilidad para el CH₄ los valores obtenidos fueron menor a 1 barrer, lo cual indica una clara diferencia entre ambos valores de permeabilidad.

Tabla 4.1: Permeabilidad del CO₂ y CH₄ para cada una de las condiciones de operación.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | P (CO ₂) | P (CH ₄) |
|------------------|---------------|----------------------|----------------------|
| 35 | 50 | 166.448 | 0.802 |
| | 150 | 142.995 | 0.281 |
| | 250 | 118.597 | 0.152 |
| 45 | 50 | 184.042 | 0.78 |
| | 150 | 159.759 | 0.291 |
| | 250 | 139.445 | 0.171 |
| 55 | 50 | 196.762 | 0.69 |
| | 150 | 180.929 | 0.286 |
| | 250 | 166.826 | 0.172 |

Al analizar el efecto de la presión (Figura 4.5a) sobre la permeabilidad se encontró que de manera general decrece al incrementar la presión, esto puede atribuirse a que el volumen libre disminuye; por lo tanto, las moléculas tienen menor espacio por el cual

difundirse y por ende el flujo de gas permeado es menor (de León *et al.*, 2018; Zou *et al.*, 2006). Este efecto es característico de polímeros amorfos (Soloukipour *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2001, Tremblay *et al.*, 2006).

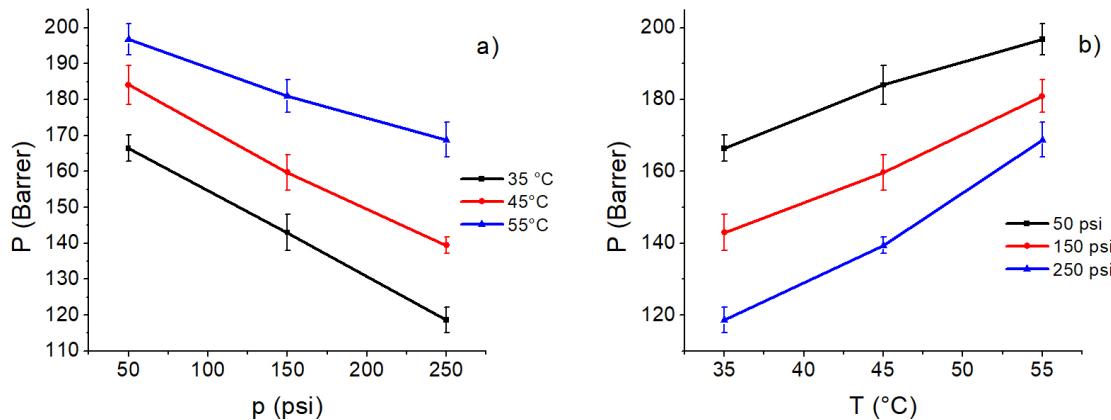


Figura 4.5: Efecto de la presión y temperatura sobre la permeabilidad de las membranas de PEBA para el CO₂. a) Efecto de la presión. b) Efecto de la Temperatura.

Respecto al efecto de la temperatura (Figura 4.5b), se observó un incremento en los valores de permeabilidad conforme aumenta en el sistema. Dicho comportamiento también concuerda con lo reportado en la literatura (Asghari *et al.*, 2018; Szwast *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016), y esto puede atribuirse a que en polímeros amorfos las cadenas poliméricas pueden sufrir modificaciones estructurales con incrementos de temperatura, se sabe que las cadenas poliméricas tienden a dilatarse y por consiguiente permiten el paso de una mayor cantidad de flujo permeado.

Además, se realizó un ANOVA para determinar los efectos que ocurren en la variable de respuesta (permeabilidad) con incrementos en los valores de los factores (presión y temperatura), resultando que ambos factores son significativos ($p < 0.05$).

A partir de los valores de permeabilidad del CO₂ y CH₄ se calculó la selectividad para esta mezcla; los valores obtenidos para la selectividad se encontraron en un intervalo de 207 - 970, los cuales se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura donde se mencionan valores de 40 hasta 1200 (Zhang *et al.*, 2019; Lulianelli *et al.*, 2019; Kobayashi

et al., 2019; Asghari *et al.*, 2018; Azizi *et al.*, 2018; Vinoba *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2016; Zou *et al.*, 2006; Jiraratananon *et al.*, 2002). Siendo para este estudio el valor más alto de 969.918 obtenido a condiciones de 55°C y 250 psi.

Tabla 4.2: Selectividad del CO₂/CH₄ para cada una de las condiciones de operación.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | α (CO ₂ /CH ₄) |
|------------------|---------------|--|
| 35 | 50 | 207.541 |
| | 150 | 508.879 |
| | 250 | 780.243 |
| 45 | 50 | 235.951 |
| | 150 | 549 |
| | 250 | 815.467 |
| 55 | 50 | 285.162 |
| | 150 | 632.61 |
| | 250 | 969.918 |

Además, al analizar el efecto de la presión y temperatura (Figura 4.6) sobre la selectividad de las membranas de PEBA se encontró que esta incrementa con aumentos de presión y temperatura, dicho comportamiento ha sido reportado por otros autores en procesos de absorción con membranas (Asghari *et al.*, 2018; Azizi *et al.*, 2018; Jiraratananon *et al.*, 2002). Sin embargo, el incremento presentado en la selectividad sólo fue estadísticamente significativo con respecto a la presión ($p<0.05$). Esto puede interpretarse en que, aunque a presiones altas se tengan permeabilidades más bajas, se tendrá una mayor selectividad; es decir, un flujo enriquecido en CO₂.

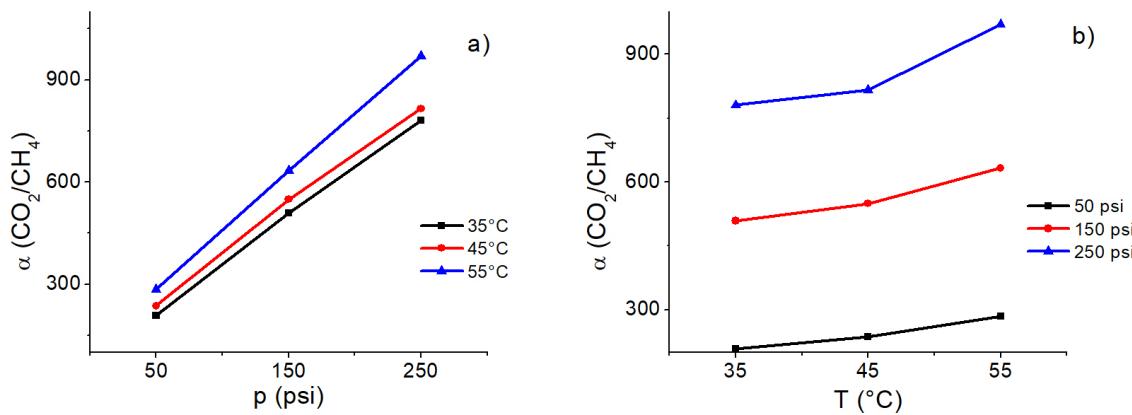


Figura 4.6: Efecto de la presión y temperatura sobre la selectividad de las membranas de PEBA para el CO_2 . a) Efecto de la presión. b) Efecto de la temperatura.

4.4. Efecto de la presión y temperatura sobre la difusividad y solubilidad del CO_2

Tabla 4.3: Difusividad del CO_2 para cada una de las condiciones de operación.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | D_{CO_2} (cm^2/s) |
|------------------|---------------|--|
| 35 | 50 | 2.7E-6 |
| | 150 | 3.04E-6 |
| | 250 | 3.06E-6 |
| 45 | 50 | 3.24E-6 |
| | 150 | 4.38E-6 |
| | 250 | 4.59E-6 |
| 55 | 50 | 4.9E-6 |
| | 150 | 5.87E-6 |
| | 250 | 6.12E-6 |

A partir de los valores de permeabilidad se calculó el coeficiente de difusión (D), los

valores calculados se encontraron en un orden de magnitud de 10E-6 (Tabla 4.3), este valor se encuentra dentro de los órdenes de magnitud reportados (Lin *et al.*, 2001; Tremblay *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2006). Valores esperados puesto que el proceso difusivo en membranas densas es lento comparado con el que ocurre en membranas porosas.

Al analizar el efecto de presión (p) y temperatura (T) sobre el coeficiente de difusión (Figura 4.7), se encontró que D incrementa con el aumento de p y T . De esta forma el menor valor de D fue de 2.7E-6 a condiciones 35°C y 50 psi, mientras que el valor más alto fue de 6.12E-6 a 55°C y 250 psi. De igual manera se realizó un ANOVA para analizar el efecto de los factores sobre D , encontrando que sólo efecto de la presión fue significativo ($p < 0.05$).

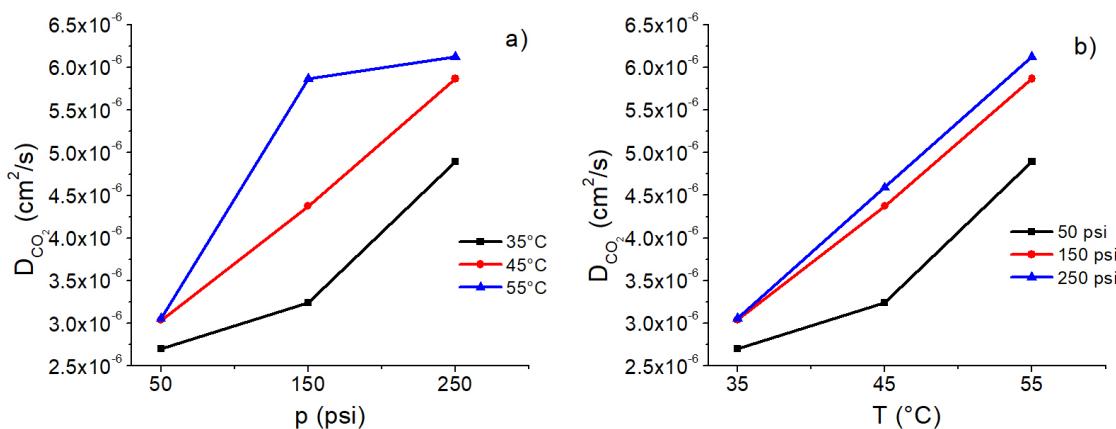


Figura 4.7: Efecto de la presión y temperatura en el coeficiente de difusión CO_2 . a) Efecto de la presión. b) Efecto de la temperatura.

En el caso de la solubilidad en la Tabla 4.4 se presentan los valores calculados, encontrándose en un rango de 2 a 6 ($\text{cm}^3_{(\text{STP})}\text{cm}^{-3}\text{cmHg}^{-1}$), los cuales son consistentes con la literatura (Kalantari *et al.*, 2019; Meshkat K., 2019; Meshkat *et al.*, 2018; Hou *et al.*, 2018), siendo el valor más alto de $6.15 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^3\text{cmHg}$ a condiciones de 35°C y 50 psi.

En la Figura 4.8 puede apreciarse el comportamiento de la solubilidad con los cambios de presión y temperatura, y al igual que en la permeabilidad, se presentó un incremento de esta con la temperatura y un decremento con la presión. También se realizó un

Tabla 4.4: Solubilidad del CO₂ para cada una de las condiciones de operación.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | S_{CO_2} (cm ³ _(STP) cm ⁻³ cmHg ⁻¹) |
|------------------|---------------|--|
| 35 | 50 | 6.15 |
| | 150 | 4.707 |
| | 250 | 3.874 |
| 45 | 50 | 5.68 |
| | 150 | 3.652 |
| | 250 | 3.037 |
| 55 | 50 | 4.02 |
| | 150 | 3.083 |
| | 250 | 2.725 |

ANOVA para determinar el efecto de los factores, resultando que el efecto de ambos es significativo ($p < 0.05$), aunque el efecto de la presión fue mayor.

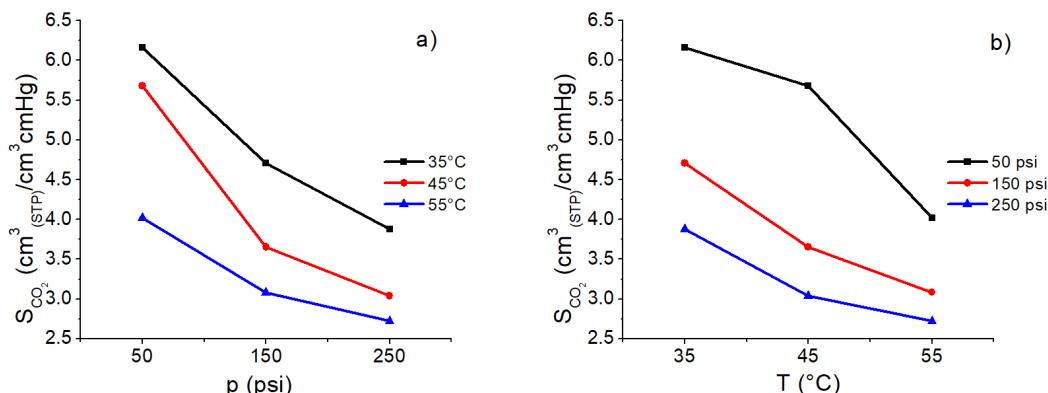


Figura 4.8: Efecto de la presión y temperatura en el coeficiente de solubilidad CO₂. a) Efecto de la presión. b) Efecto de la temperatura.

4.5. Modelado Matemático

4.5.1. Modelo de difusión fickiana

Considerando el modelo propuesto en la sección 3.4.1, tomando en cuenta el transporte difusivo dependiente del tiempo, se llevó a cabo una simulación del proceso y se comparó con la concentración de CO₂ medida aguas abajo de la membrana.

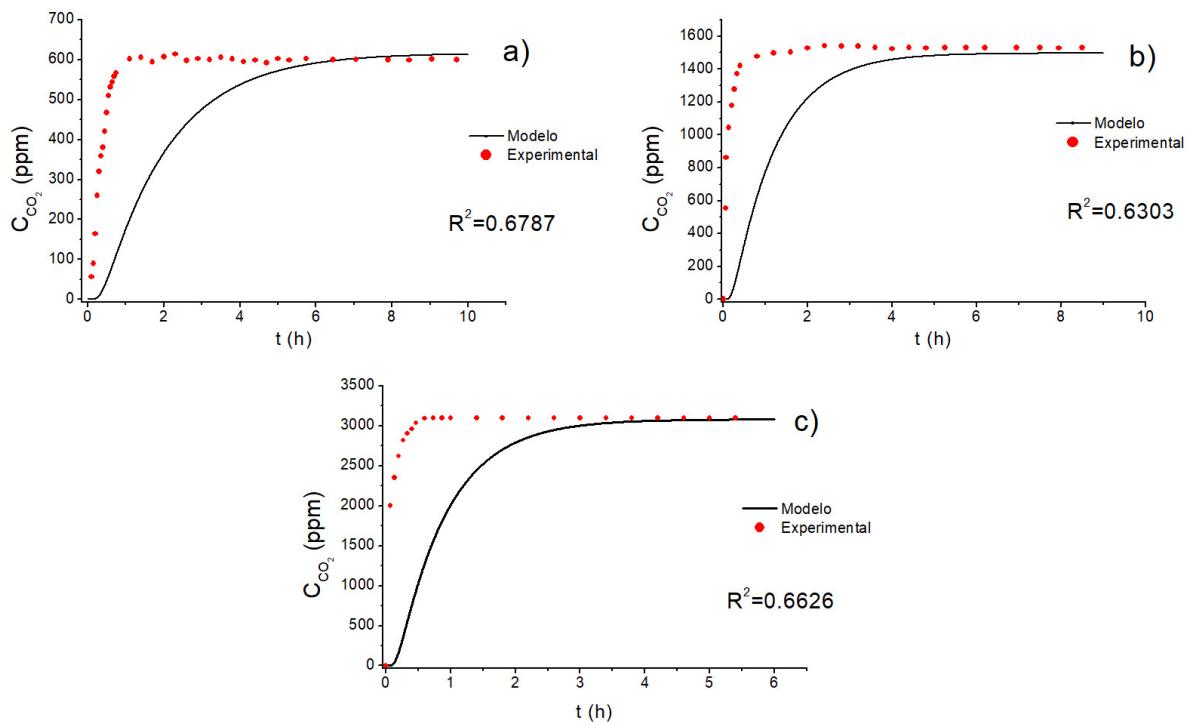


Figura 4.9: Comparación de concentración de CO₂ del modelo matemático y resultados experimentales. a) 35 °C y 50 psi. b) 45 °C y 150 psi. c) 55 °C y 250 psi.

En la Figura 4.9 se observa la comparación entre el modelo y los resultados experimentales a condiciones de 35 °C y 50 psi, 45 °C y 150 psi, 55 °C y 250 psi, donde se aprecia que el modelo propuesto que considera difusión fickiana no sigue apropiadamente la dinámica del proceso real y sólo es capaz de describir la parte estacionaria final del proceso. Se obtuvieron valores de R² de 0.67, 0.63 y 0.66, respectivamente; los cuales

representan coeficientes de correlación bajos, ya que según la literatura se debe tener un valor de R^2 de al menos 0.8 para poder describir un proceso (Foster *et al.*, 2019; Banerjee *et al.*, 2017; Montgomery, 2004).

A pesar de que los modelos y correlaciones reportados en la literatura para membranas densas han demostrado resultados aceptables, estos sólo han descrito el proceso en estado estacionario, ignorando el comportamiento dinámico, lo cual concuerda con las predicciones obtenidas usando la Ley de Fick. El bajo coeficiente de correlación R^2 obtenido puede atribuirse a que el parámetro de transporte D_{CO_2} fue obtenido a partir de correlaciones que emplearon datos experimentales en estado estacionario. Esto indica que es necesario llevar a cabo un ajuste de parámetros que permita una adecuación del modelo al proceso real. Además, con lo reportado en la literatura se sabe que las cadenas poliméricas tienden a deformarse con cambios de presión y temperatura, lo cual nos da indicios de que es necesario un modelo de difusión anómala para llevar a cabo una descripción precisa del proceso.

4.5.2. Modelo de difusión Anómala

Considerando el modelo de difusión anómala propuesto en la sección 3.4.2 se procedió a realizar una simulación, empleando parámetros de difusividad molecular y solubilidad estimados experimentalmente y los parámetros obtenidos con el método de Levemberg-Marquardt (LM). Para propósitos ilustrativos, en la Figura 4.10 se presentan las predicciones obtenidas para condiciones de 35 °C y 50 psi, 45 °C y 150 psi, 55 °C y 250 psi, mismas condiciones de operación empleadas en las simulaciones con el modelo fickiano (Figura 4.9).

En todos los casos se calculó un coeficiente de correlación, y es claro apreciar que al utilizar los parámetros obtenidos por el método de LM las predicciones del modelo no fickiano reproducen satisfactoriamente los datos experimentales en todo el dominio del tiempo. Se obtuvieron valores de 0.9965, 0.991 y 0.9933, respectivamente; los valores de R^2 se encuentran dentro del margen reportado en la literatura para asumir que los datos

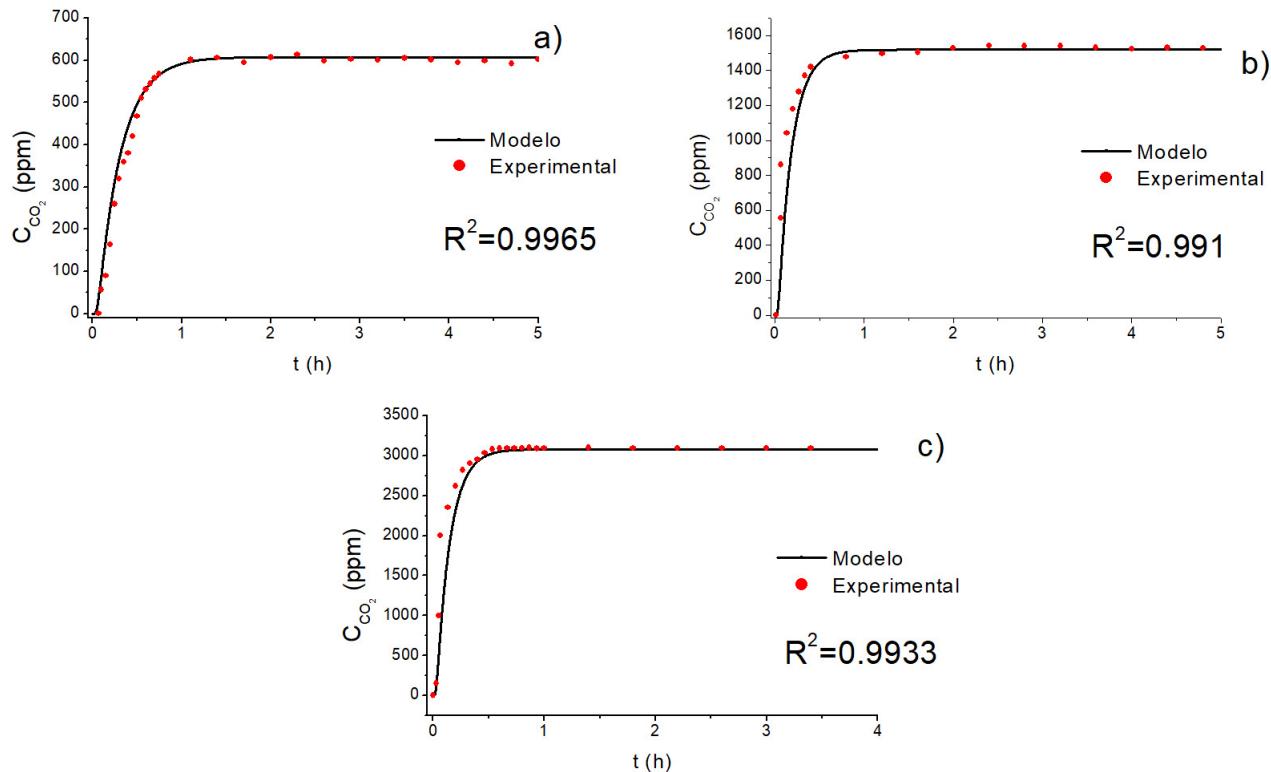


Figura 4.10: Comparación de concentración de CO₂ del modelo matemático y resultados experimentales. a) 35 °C y 50 psi. b) 45 °C y 150 psi. c) 55 °C y 250 psi.

experimentales ajustan de manera precisa al modelo matemático propuesto (Foster *et al.*, 2019; Banerjee *et al.*, 2017; Montgomery, 2004).

Cabe mencionar que se calculó el coeficiente R^2 para cada una de las corridas experimentales realizadas, usando el modelo que considerando difusión anómala; los cuales son presentados en la Tabla 4.5 y se comparan con los valores de R^2 obtenidos al usar el modelo de difusión fickiana para describir el proceso de solución-difusión en las membranas densas de PEBA. Se observó que los valores de R^2 usando el primer modelo se encuentran entre 0.5 y 0.6, los cuales son bajos y como se mencionó anteriormente su valor indica que el modelo utilizado no permite una descripción precisa del proceso (Foster *et al.*, 2019; Banerjee *et al.*, 2017; Montgomery, 2004).

Tabla 4.5: Comparación del coeficiente R^2 para cada una de las condiciones de operación.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | R^2 (Fick) | R^2 (Anómalo) |
|------------------|---------------|--------------|-----------------|
| 35 | 50 | 0.6787 | 0.9965 |
| | 150 | 0.6649 | 0.9897 |
| | 250 | 0.6655 | 0.9825 |
| 45 | 50 | 0.5608 | 0.9937 |
| | 150 | 0.6303 | 0.991 |
| | 250 | 0.5426 | 0.9861 |
| 55 | 50 | 0.6194 | 0.9936 |
| | 150 | 0.6212 | 0.996 |
| | 250 | 0.6626 | 0.9933 |

Al utilizar el modelo que considera difusión anómala, es posible observar en la Tabla 4.5 que el valor de R^2 incrementa resultando el valor más alto de 0.9965 y el más bajo de 0.9825, por lo cual puede asumirse que el proceso es descrito apropiadamente por el modelo matemático propuesto.

Por lo anteriormente demostrado, los resultados infieren que para describir el proceso de transporte de CO_2 en membranas densas es necesario utilizar un modelo matemático considerando difusión anómala, que incluya factores adicionales al coeficiente de difusión molecular, tal como lo establece el modelo fickiano, los cuales deben ser función de las condiciones de operación y constitución de la membrana.

En la Tabla 4.6 se presentan los valores utilizados en la simulación del modelo, recordando que dichos parámetros son la difusividad del CO_2 (D_{CO_2}), la solubilidad del CO_2 calculadas de manera experimental (S_{CO_2}) y una función que puede ser un conjunto de parámetros que dependen de la temperatura y presión del sistema, además de estar relacionados con la constitución de la membrana densa de PEBA, este parámetro fue llamado $f(T, p)$, estimado con la metodología del LM, tomó valores en un rango de 60.41 - 72.67.

Tabla 4.6: Parámetros utilizados para el modelo matemático.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | D_{CO_2} | S_{CO_2} | $f(T, p)$ |
|------------------|---------------|------------|------------|-----------|
| 35 | 50 | 2.70E-06 | 6.15 | 69.202 |
| | 150 | 3.04E-06 | 4.707 | 72.361 |
| | 250 | 3.06E-06 | 3.874 | 60.415 |
| 45 | 50 | 3.24E-06 | 5.68 | 73.872 |
| | 150 | 4.38E-06 | 3.652 | 70.966 |
| | 250 | 4.59E-06 | 3.037 | 70.708 |
| 55 | 50 | 4.90E-06 | 4.02 | 72.673 |
| | 150 | 5.87E-06 | 3.083 | 62.224 |
| | 250 | 6.12E-06 | 2.725 | 62.346 |

Recordando que para el caso de membranas densas la fracción volumen libre (ε) es el parámetro estructural de mayor importancia en el proceso de difusión del CO₂ a través de la membrana densa, ya que es el espacio no ocupado por las cadenas de polímero y es por donde se difunden las moléculas del gas. Otro parámetro importante es la plastificación (β), pues este implica un reordenamiento macromolecular de la membrana, ocurre de manera natural en membranas densas con el paso del tiempo y también se ve afectado por la variación de las condiciones de operación.

Con base en los resultados del efecto de la presión sobre permeabilidad mostrados en la Figura 4.5, donde es claro apreciar que al permeabilidad disminuye con el incremento de la presión, y con base en lo reportado por Minelli *et al.* 2013 quienes mencionan que cuando este efecto se presenta es por la presencia del fenómeno de plastificación de los materiales poliméricos empleados en membranas y que además su efecto es mayor cuando se incrementa la presión del proceso.

Por lo anterior, se propuso que la función $f(T, p)$ fuera una combinación de los parámetros de plastificación y la fracción de volumen libre, de modo que la función puede representarse como:

$$f(T, p) = \frac{\beta}{\varepsilon} \quad (4.1)$$

Con lo anterior, el modelo de difusión anómala (Ecuación 3.12) puede re-escribirse como:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{CO_2} \frac{\beta}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Por lo tanto, para cada corrida experimental se realizó un nuevo ajuste, ahora con los valores de los parámetros ε y β , los cuales se presentan en la Tabla 4.7, donde ε se encuentra en un intervalo de 0.2113 - 0.2696, los valores obtenidos se encontraron en los órdenes de magnitud reportados en la literatura (Ashgari *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2004). Con respecto al efecto de la presión y temperatura sobre ε , se encontró, que al igual que la permeabilidad, ε decrece con la presión e incrementa con la temperatura, dicho efecto también ha sido reportado en la literatura (Minelli *et al.*, 2020; Ashgari *et al.*, 2018; Sunita *et al.*, 2013). Para el valor del parámetro β , se encontraron valores en un rango de 12.76 - 19.59, los cuales también se encuentran en concordancia con lo reportado en membranas densas (Minelli *et al.*, 2013).

Tabla 4.7: Parámetros utilizados para el modelo matemático.

| Temperatura (°C) | Presión (psi) | ε | β |
|------------------|---------------|---------------|---------|
| 35 | 50 | 0.2468 | 17.079 |
| | 150 | 0.2398 | 17.352 |
| | 250 | 0.2113 | 12.766 |
| 45 | 50 | 0.2524 | 18.645 |
| | 150 | 0.2429 | 17.238 |
| | 250 | 0.2355 | 16.652 |
| 55 | 50 | 0.2696 | 19.593 |
| | 150 | 0.236 | 14.685 |
| | 250 | 0.2332 | 14.539 |

Como se pudo notar, el modelo de difusión anómala considera la estimación de una di-

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

fusividad efectiva, la cual está definida en términos de la difusividad experimental (D_{CO_2}), la fracción de volumen libre (ε) y la plastificación (β). Lo anterior es consistente con las teorías reportadas recientemente sobre la difusión en sistemas poliméricos (Minelli *et al.*, 2020) donde señalan que la difusividad, solubilidad y las propiedades estructurales y reológicas de los materiales son importantes de considerar para el mecanismo de Solución-Difusión en membranas densas.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

En este trabajo se estudió el proceso de transporte de CO₂ en membranas de Poliéster Amida en Bloque (PEBA), a partir de un diseño experimental y el modelado matemático empleando un modelo de difusión fickiana y un modelo de difusión anómala.

- Se sintetizaron membranas de PEBA y a partir de la caracterización se determinó que las membranas de PEBA poseen una estructura amorfa, característica de los polímeros vítreos, además se determinó su estabilidad térmica la cual fue hasta los 380 °C.
- Se realizaron mediciones experimentales de permeabilidad y el valor de permeabilidad más alto fue de 196.76 Barrer a una temperatura de 55 °C y presión de 50 psi. La permeabilidad disminuye con incrementos de presión, caso contrario al incrementar la temperatura. El valor más alto de selectividad fue de 969.91 a condiciones de 55 °C y 250 psi. La selectividad incrementa con aumentos de presión y temperatura.
- Considerando los datos del en el estado estacionario se estimaron el coeficiente de difusión y la solubilidad del CO₂, donde los valores más altos fueron de 6.12E-6 cm²/s a condiciones de 55 °C y 250 psi y 6.15 cm³_{STP}/cm³cmHg a condiciones de 35 °C y 50 psi el coeficiente de difusión incrementa con presión y temperatura, aunque dicho incremento no es significativo. La solubilidad decrece con la presión y temperatura.
- Con base en lo reportado en la literatura se propuso un modelo matemático considerando difusión fickiana, y se encontró que el modelo sólo fue capaz de reproducir el comportamiento del proceso en el estado estacionario, obteniéndose valores de correlación R^2 menores a 0.7. Por lo tanto, el modelo no es capaz de predecir el comportamiento del proceso.
- Se desarrolló un modelo matemático considerando difusión anómala, puesto que se consideró la heterogeneidad de la membrana y los efectos de presión y tempe-

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

ratura en un coeficiente de difusión efectiva. Se encontró que el modelo permitió la descripción del proceso en todo el dominio del tiempo, obteniéndose valores de correlación R^2 mayores a 0.99.

- El modelo de difusión anómala implicó una combinación de datos experimentales (difusión y solubilidad) y el ajuste de dos parámetros (β y ε), correspondientes a la estructura de las membranas densas, y al fenómeno de plastificación. Los valores de la fracción volumen libre (ε) y de plastificación (β), determinados por la metodología del Levenberg-Marquardt, concuerdan con los reportados en la literatura para membranas densas.

5.2. Perspectivas

A partir de los estudios realizados y los resultados obtenidos en esta investigación, las perspectivas y los trabajos a futuro que se pretenden abordar con el fin de mejorar el modelo matemático desarrollado son los siguientes:

- Establecer una metodología experimental que permita determinar la fracción de volumen libre y la plastificación en las membranas y comparar los resultados con los parámetros obtenidos usando el método de Levemberg-Marquardt.
- Realizar un análisis de sensibilidad con el fin retroalimentar al proceso con los resultados obtenidos por el modelo experimental.
- Probar el modelo matemático frente a otros datos experimentales que se encuentren a otras condiciones de operación, para determinar su nivel de aproximación.

Bibliografía

1. Abedini, R., & Nezhadmoghadam, A. (2010). Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum & Coal*, 52(2), 69-80.
2. Adewole, J. K., Ahmad, A. L., Ismail, S., & Leo, C. P. (2013). Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 46-65.
3. Adler, J., Sintorn, I. M., Strand, R., & Parmryd, I. (2019). Conventional analysis of movement on non-flat surfaces like the plasma membrane makes Brownian motion appear anomalous. *Communications biology*, 2(1), 1-10.
4. Ahmad, A., Leo, L., Abd Shukor, C.S., (2008c). Tailoring of a g-alumina membrane with a bimodal pore size distribution for improved permeability. *Journal of American Ceramic Society* 91, 246–251.
5. Albo, J., Luis, P., & Irabien, A. (2010). Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 11045-11051.
6. Al-Marzouqi, M., El-Naas, M., Marzouk, S., & Abdullatif, N. (2008). Modeling of chemical absorption of CO₂ in membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 62(3), 499-506.
7. Amooghin, A. E., Mashhadikhan, S., Sanaeepur, H., Moghadassi, A., Matsuura, T., & Ramakrishna, S. (2019). Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation. *Progress In Materials Science*, 102, 222-295.

8. Anselmi, H., Mirgaux, O., Bounaceur, R., & Patisson, F. (2019). Simulation of Post-Combustion CO₂ Capture, a Comparison among Absorption, Adsorption and Membranes. *Chemical Engineering & Technology*, 42(4), 797-804.
9. Asghari, M., & Afsari, M. (2018). Effect of Ethylene Oxide Functional Groups in PEBA-CNT Membranes on CO₂/CH₄ Mixed Gas Separation. *Journal of Membrane Science and Research*, 4(1), 34-40.
10. Asghari, M., Mosadegh, M., & Harami, H. R. (2018). Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation. *Chemical Engineering Science*, 187, 67-78.
11. Aster, R. C., Borchers, B., & Thurber, C. H. (2018). Parameter estimation and inverse problems. Elsevier.
12. Azimi, A., Hannani, S. K., & Farhaneh, B. (2004). Simultaneous estimation of heat source and boundary condition in two-dimensional transient inverse heat conduction problem. In Lecture Series on Computer and Computational Sciences: Int. Conf. of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2004) (pp. 49-52).
13. Azizi, N., Hojjati, M. R., & Zarei, M. M. (2018). Study of CO₂ and CH₄ Permeation Properties through Prepared and Characterized Blended Pebax-2533/PEG-200 Membranes. *Silicon*, 10(4), 1461-1467.
14. Banerjee, A. V., Chassang, S., & Snowberg, E. (2017). Decision theoretic approaches to experiment design and external validity. In *Handbook of Economic Field Experiments* (Vol. 1, pp. 141-174).
15. Banks, D. S., Tressler, C., Peters, R. D., Höfling, F., & Fradin, C. (2016). Characterizing anomalous diffusion in crowded polymer solutions and gels over five decades in time with variable-lengthscale fluorescence correlation spectroscopy. *Soft Matter*, 12(18), 4190-4203.

16. Bear, J., & Bachmat, Y. (2012). Introduction to modeling of transport phenomena in porous media (Vol. 4). Springer Science & Business Media.
17. Bernardo, P., & Clarizia, G. (2013). 30 years of membrane technology for gas separation. *Chemical engineering*, 32, 1999-2004.
18. Bird, R. B. (2002). Transport phenomena. *Appl. Mech. Rev.*, 55(1), R1-R4.
19. Blom, H., Yeh, R., Wojnarowski, R., & Ling, M. (2006). Detection of degradation of ABS materials via DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(1), 113-115.
20. Bos, A., Punt, I. G. M., Wessling, M., & Strathmann, H. (1998). Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CH₄ separations. *Separation and Purification Technology*, 14(1-3), 27-39.
21. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2010). Membrane technologies for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 359(1-2), 115-125.
22. Cabedo, L. (2008). Nuevos Retos en Materiales Poliméricos (No. 30). Universitat Jaume I.
23. Carapellucci, R., & Milazzo, A. (2003). Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 217(5), 505-517.
24. Carrera, D., Manganini, F., Boracchi, G., & Lanzarone, E. (2017). Defect detection in SEM images of nanofibrous materials. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 13(2), 551-561.
25. Chen, C., Han, B., Li, J., Shang, T., Zou, J., & Jiang, W. (2001). A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 187(1-2), 109-118.

26. Chew, T.L., Ahmad, A.L., Bhatia, S., (2011). Ba-SAPO-34 membrane synthesized from microwave heating and its performance for CO₂/CH₄ gas separation. *Chemical Engineering Journal* 171, 1053–1059.
27. Choudhari, S. K., Cerrone, F., Woods, T., Joyce, K., O'Flaherty, V., O'Connor, K., & Babu, R. (2015). Pervaporation separation of butyric acid from aqueous and anaerobic digestion (AD) solutions using PEBA based composite membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 163-170.
28. Coker, H. L., Cheetham, M. R., Katnig, D. R., Wang, Y. J., Garcia-Manyes, S., & Wallace, M. I. (2019). Controlling anomalous diffusion in lipid membranes. *Biophysical Journal*, 116(6), 1085-1094.
29. Cordaro, J. G., Harrison, K. W., & Murtagh, D. (2017). Thermal Decomposition and Characterization of TDI polymers using TGA coupled GC-MS (No. SAND2017-8605C). Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States).
30. Crystal, H. T. L. (1995). Wijmans et al.(1995)“The Solution-Diffusion Model: A Review.”. *J. Memb. Sci*, 107, 1-21.
31. Dai, Z., Noble, R. D., Gin, D. L., Zhang, X., & Deng, L. (2016). Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 497, 1-20.
32. De Keninck, S., & Dorst, L. (2019). Geometric Algebra Levenberg-Marquardt. In Computer Graphics International Conference (pp. 511-522).
33. de León, G. C., Montes Luna, A. de J. Yeverino-Miranda, C.Y. Meléndez Ortiz1, J.A. Mercado-Silva, B.A. Puente Urbina, L.A. García Cerda (2018). Efecto de la adición de clinoptilolita amino-impregnada sobre las propiedades de membranas híbridas a base de polisulfona para separación de CO₂/CH₄. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas.

34. Ding, C., Zhang, X., Li, C., Hao, X., Wang, Y., & Guan, G. (2016). ZIF-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency. *Separation and Purification Technology*, 166, 252-261.
35. Dorost, F., & Alizadehdakhel, A. (2018). Fabrication and investigation of PEBA/Fe-BTC, a high permeable and CO₂ selective mixed matrix membrane. *Chemical Engineering Research and Design*, 136, 119-128.
36. Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., & Chmurzyński, L. (2019). Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 51-56.
37. Duan, K., Wang, J., Zhang, Y., & Liu, J. (2019). Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 572, 588-595.
38. Dwivedi, K. K., Karmakar, M. K., & Chatterjee, P. K. (2020). Thermal degradation, characterization and kinetic modeling of different particle size coal through TGA. *Thermal Science and Engineering Progress*, 100523.
39. Erdmann, E., Ruiz, L. A., Martínez, J., Gutierrez, J. P., & Tarifa, E. E. (2012). Endulzamiento de gas natural con aminas. Simulación del proceso y análisis de sensibilidad paramétrico. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(4), 89-101.
40. Ebadi Amooghin, A., Mirrezaei, S., Sanaeepur, H., & Moftakhari Sharifzadeh, M. M. (2020). Gas Permeation Modeling through a Multilayer Hollow Fiber Composite Membrane. *Journal of Membrane Science and Research*, 6(1), 125-134.
41. Faiz, R., & Al-Marzouqi, M. (2009). Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO and H₂S using MEA in hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 342(1-2), 269-278.

42. Fernandez-Anaya, G., Valdes-Parada, F. J., & Alvarez-Ramirez, J. (2011). On generalized fractional Cattaneo's equations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 390(23-24), 4198-4202.
43. Ferrer, G., Barreneche, C., Solé, A., Martorell, I., & Cabeza, L. F. (2017). New proposed methodology for specific heat capacity determination of materials for thermal energy storage (TES) by DSC. *Journal of Energy Storage*, 11, 1-6.
44. Flores-Martínez, N. L., Pérez-Pérez, M. C. I., Oliveros-Muñoz, J. M., López-González, M. L., & Jiménez-Islas, H. (2018). Estimation of diffusion coefficients of essential oil of Pimenta dioica in edible films formulated with Aloe vera and gelatin, using levenberg-marquardt method. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17(2), 485-506.
45. Frick, A., & Rochman, A. (2004). Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polymer testing*, 23(4), 413-417.
46. Gavin, H. (2011). The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems. Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University, 1-15.
47. Genduso, G., Litwiller, E., Ma, X., Zampini, S., & Pinna, I. (2019). Mixed-gas sorption in polymers via a new barometric test system: Sorption and diffusion of CO₂-CH₄ mixtures in polydimethylsiloxane (PDMS). *Journal of membrane science*, 577, 195-204.
48. Ghosal, K., & Freeman, B. D. (1994). Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for advanced technologies*, 5(11), 673-697.
49. Gooneie, A., Schuschnigg, S., & Holzer, C. (2017). A review of multiscale computational methods in polymeric materials. *Polymers*, 9(1), 16.
50. Grainger, D., & Hägg, M. B. (2008). Techno-economic evaluation of a PVAm CO₂ selective membrane in an IGCC power plant with CO₂ capture. *Fuel*, 87(1), 14-24.

51. Gu, J., Zhang, X., Bai, Y., Yang, L., Zhang, C., & Sun, Y. (2013). ZSM-5 filled polyether block amide membranes for separating EA from aqueous solution by pervaporation. *International Journal of Polymer Science*, 2, 1-10.
52. Gupta, K. M., Liu, J., & Jiang, J. (2019). A molecular simulation protocol for membrane pervaporation. *Journal of membrane science*, 572, 676-682.
53. He, Z., & Wang, K. (2018, March). The 'ideal selectivity' vs 'true selectivity' for permeation of gas mixture in nanoporous membranes. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 323, No. 1, p. 012002).
54. Hou, J., Li, X., Guo, R., Zhang, J., & Wang, Z. (2018). Mixed matrix membranes with fast and selective transport pathways for efficient CO₂ separation. *Nanotechnology*, 29(12), 125706.
55. Huang, J., Zou, J., & Ho, W. W. (2008). Carbon dioxide capture using a CO₂-selective facilitated transport membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1261-1267.
56. Ibrahim, M. H., El-Naas, M. H., Zhang, Z., & Van der Bruggen, B. (2018). CO₂ capture using hollow fiber membranes: A review of membrane wetting. *Energy & fuels*, 32(2), 963-978.
57. Iulianelli, A., Russo, F., Galiano, F., Desiderio, G., Basile, A., & Figoli, A. (2019). PLA Easy Fil–White-based membranes for CO₂ separation. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 9(2), 360-369.
58. Ji, P., Cao, Y., Jie, X., Li, M., & Yuan, Q. (2010). Impacts of coating condition on composite membrane performance for CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 71(2), 160-167.
59. Ji, Y., Zhang, M., Guan, K., Zhao, J., Liu, G., & Jin, W. (2019). High-Performance CO₂ Capture through Polymer-Based Ultrathin Membranes. *Advanced Functional Materials*, 29(33), 1900735.

60. Jiang, L., Gonzalez-Diaz, A., Ling-Chin, J., Roskilly, A. P., & Smallbone, A. J. (2019). Post-combustion CO₂ capture from a natural gas combined cycle power plant using activated carbon adsorption. *Applied Energy*, 245, 1-15.
61. Jiraratananon, R., Sampranpiboon, P., Uttapap, D., & Huang, R. Y. M. (2002). Pervaporation separation and mass transport of ethylbutanoate solution by polyether block amide (PEBA) membranes. *Journal of Membrane Science*, 210(2), 389-409.
62. Jones, A. (2014). Temperature-programmed reduction for solid materials characterization (Vol. 24). CRC Press.
63. Kalantari, S., Omidkhah, M., Amooghin, A. E., & Matsuura, T. (2019). Superior interfacial design in ternary mixed matrix membranes to enhance the CO₂ separation performance. *Applied Materials Today*, 100491.
64. Kidnay, A.J., Parrish, W.R., McCartney, D.G., (2011). Fundamentals of Natural Gas Processing. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
65. Kobayashi, Y., Nakamitsu, Y., Zheng, Y., Takashima, Y., Yamaguchi, H., & Harada, A. (2019). Preparation of cyclodextrin-based porous polymeric membrane by bulk polymerization of ethyl acrylate in the presence of cyclodextrin. *Polymer*, 177, 208-213.
66. Kosztołowicz, T. (2019). Model of anomalous diffusion-absorption process in a system consisting of two different media separated by a thin membrane. *Physical Review E*, 99(2), 022127.
67. Legrand, L., Shu, Q., Tedesco, M., Dykstra, J. E., & Hamelers, H. V. M. (2020). Role of ion exchange membranes and capacitive electrodes in membrane capacitive deionization (MCDI) for CO₂ capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 564, 478-490.

68. Lenzi, E. K., Ribeiro, H. V., Tateishi, A. A., Zola, R. S., & Evangelista, L. R. (2016). Anomalous diffusion and transport in heterogeneous systems separated by a membrane. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 472(2195), 20160502.
69. Li, L., Wong-Ng, W., Huang, K., & Cook, L. P. (Eds.). (2018). *Materials and Processes for CO₂ Capture, Conversion, and Sequestration*. John Wiley & Sons.
70. Li, L., Yu, H., Wang, X., & Zheng, S. (2016). Thermal analysis of melting and freezing processes of phase change materials (PCMs) based on dynamic DSC test. *Energy and Buildings*, 130, 388-396.
71. Li, R., Su, M., (2017). The role of natural gas and renewable energy in curbing carbon emission: case study of the United States. *Sustainability* 9 (4), 600.
72. Li, Y., Shen, J., Guan, K., Liu, G., Zhou, H., & Jin, W. (2016). PEBA/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 510, 338-347.
73. Liddle, B., (2018). Consumption-based accounting and the trade-carbon emissions nexus. *Energy Econ.* 69, 71–78.
74. Lin, W. H., & Chung, T. S. (2001). Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 186(2), 183-193.
75. Liu, L., Chakma, A., & Feng, X. (2004). A novel method of preparing ultrathin poly (ether block amide) membranes. *Journal of Membrane Science*, 235(1-2), 43-52.
76. Loof, D., Hiller, M., Oschkinat, H., & Koschek, K. (2016). Quantitative and qualitative analysis of surface modified cellulose utilizing TGA-MS. *Materials*, 9(6), 415.
77. Luis, P., Van Gerven, T., & Van der Bruggen, B. (2012). Recent developments in

- membrane-based technologies for CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(3), 419-448.
78. Maciel-Cerda, A. (Ed.). (2016). *Membranes: Materials, Simulations, and Applications*. Springer.
 79. Mahmoudi, A., Asghari, M., & Zargar, V. (2015). CO₂/CH₄ separation through a novel commercializable three-phase PEBA/PEG/NaX nanocomposite membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 238-242.
 80. Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., & Baker, R. (2010). Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes. *Journal of membrane science*, 359(1-2), 126-139.
 81. Meshkat, S., Kaliaguine, S., & Rodrigue, D. (2018). Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53 (Al) in Pebax® MH-1657 for CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 200, 177-190.
 82. Meshkat, S., Kaliaguine, S., & Rodrigue, D. (2019). Enhancing CO₂ separation performance of Pebax® MH-1657 with aromatic carboxylic acids. *Separation and Purification Technology*, 212, 901-912.
 83. Minelli, M., & Sarti, G. C. (2020). Modeling mass transport in dense polymer membranes: cooperative synergy among multiple scale approaches. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 28, 43-50.
 84. Minelli, M., & Sarti, G. C. (2019). 110th Anniversary: Gas and vapor sorption in glassy polymeric membranes: critical review of different physical and mathematical models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
 85. Minelli, M., & Sarti, G. C. (2013). Permeability and diffusivity of CO₂ in glassy polymers with and without plasticization. *Journal of membrane science*, 435, 176-185.

86. Mihir, P. & Randeep, S. (2018). Membrane Technology in Separation Science. Taylor & Francis. New York.
87. Mirchi, P., Zia Basharhagh, M., & Soltani, M. (2017). Calculation of diffusion coefficients in a normal tissue and tumor using the Levenberg-Marquardt method. Modares Mechanical Engineering, 17(4), 1-8.
88. Moguel-Castañeda, J. (2018). Modelado y simulación del proceso de digestión anaerobia de desechos agroindustriales. Tesis que para acreditar el grado de Maestría en Ingeniería Aplicada. Boca del Río: México.
89. Montgomery, D. C. (2004). Design and analysis of experiments. John wiley & sons.
90. Moore, T. T., Mahajan, R., Vu, D. Q., & Koros, W. J. (2004). Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases. AIChE journal, 50(2), 311-321.
91. Murakami, T. N., & Grätzel, M. (2008). Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts. Inorganica Chimica Acta, 361(3), 572-580.
92. Nakao, S. I., Yogo, K., Goto, K., Kai, T., & Yamada, H. (2019). Advanced CO₂ Capture Technologies: Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods. Springer.
93. Nopharatana, A., Pullammanappallil, P. C., & Clarke, W. P. (2007). Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor. Waste management, 27(5), 595-603.
94. Okamoto, K., Noborio, K., Hao, J., Tanaka, K., & Kita, H. (1997). Permeation and separation properties of polyimide membranes to 1, 3-butadiene and n-butane. Journal of membrane science, 134(2), 171-179.
95. Parmryd, I., Adler, J., Sintorn, I. M., & Strand, R. (2019). Membrane Topography Creates the Appearance of Anomalous Diffusion. Biophysical Journal, 116(3), 165a.

96. Plawsky, J. L. (2020). *Transport phenomena fundamentals*. CRC press.
97. Qin, Q., Li, X., Li, L., Zhen, W., Wei, Y.M., (2017). Air emissions perspective on energy efficiency: an empirical analysis of China's coastal areas. *Appl. Energy* 185, 604–614.
98. Rahmawati, Y., Nurkhamidah, S., Susianto, S., Listiyana, N. I., Rahmatullah, M. A., & Hardian, I. M. (2019). Effect of Activated Alkanolamine for CO₂ Absorption using Hollow Fiber Membrane Contactor. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 543, No. 1, p. 012080).
99. Ramasubramanian, K., Zhao, Y., & Winston Ho, W. S. (2013). CO₂ capture and H₂ purification: Prospects for CO₂-selective membrane processes. *AIChE Journal*, 59(4), 1033-1045.
100. Rea, R., Angelis, M. G. D., & Baschetti, M. G. (2019). Models for Facilitated Transport Membranes: A Review. *Membranes*, 9(2), 26.
101. Sanaeepur, H., Ahmadi, R., Sinaei, M., & Kargari, A. (2019). Pebax-modified cellulose acetate membrane for CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science and Research*, 5(1), 25-32.
102. Sarwar, Z., Krugly, E., Danilovas, P. P., Ciuzas, D., Kauneliene, V., & Martuzevicius, D. (2019). Fabrication and characterization of PEBA fibers by melt and solution electrospinning. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6074-6085.
103. Schoots, K., Rivera-Tinoco, R., Verbong, G., & Van der Zwaan, B. (2011). Historical variation in the capital costs of natural gas, carbon dioxide and hydrogen pipelines and implications for future infrastructure. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6), 1614-1623.
104. Secretaria de Energia, "Prospectiva de gas natural 2017-2031," 2017.

105. Shao, P., Dal-Cin, M.M., Guiver, M.D., Kumar, A., (2013). Simulation of membrane-based CO₂ capture in a coal-fired powerplant. *Journal of Membrane Science* 427, 451–459.
106. Scholes, C. A., Stevens, G. W., & Kentish, S. E. (2012). Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96, 15-28.
107. Sharma, J., Tewari, K., & Arya, R. K. (2017). Diffusion in polymeric systems—A review on free volume theory. *Progress in Organic Coatings*, 111, 83-92.
108. Slattery, J. C. (1999). Advanced transport phenomena. Cambridge University Press.
109. Slattery, J. C., Sagis, L., & Oh, E. S. (2007). Interfacial transport phenomena. Springer Science & Business Media.
110. Sole, B. B., Seshadri, G., Tyagi, A. K., & Rattan, S. (2019). Effect of Sulphur-chlorine bifunctional diol (SCBD) on antimicrobial, thermal and mechanical behavior of polyether block amide (PEBA) based breathable membranes. *Journal of Polymer Research*, 26(5), 120.
111. Soloukipour, S., Mousavi, S. M., Saljoughi, E., & Pourafshari Chenar, M. (2019). PEBA/PS blend pervaporation membranes: preparation, characterization and performance investigation. *Desalination and Water Treatment*, 153.
112. Soloukipour, S., Saljoughi, E., Mousavi, S. M., & Pourafshari Chenar, M. (2017). PEBA/PVDF blend pervaporation membranes: preparation and performance. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(1), 113-123.
113. Song, J. J., Bhattacharya, R., Kim, H., Chang, J., Tang, T. Y., Guo, H., ... & Russell, T. P. (2019). One-Dimensional Anomalous Diffusion of Gold Nanoparticles in a Polymer Melt. *Physical review letters*, 122(10), 107802.
114. Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B., & Aminabhavi, T. M. (2007). Development of crosslinked poly (ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation. *Colloids*

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 297(1-3), 267-274.

115. Sun, H., Chen, W., Li, C., & Chen, Y. (2010). Fractional differential models for anomalous diffusion. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 389(14), 2719-2724.
116. Sun, J., Li, Q., Chen, G., Duan, J., Liu, G., & Jin, W. (2019). MOF-801 incorporated PEBA mixed-matrix composite membranes for CO₂ capture. *Separation and Purification Technology*, 217, 229-239.
117. Sunitha, K., Rani, K. Y., Moulik, S., Satyanarayana, S. V., & Sridhar, S. (2013). Separation of NMP/water mixtures by nanocomposite PEBA membrane: Part I. Membrane synthesis, characterization and pervaporation performance. *Desalination*, 330, 1-8.
118. Szwast, M., Makaruk, A., & Harasek, M. (2012). Gas separation membranes made of PEBA block copolymer. *ACEE*, 4, 107-111.
119. Talawar, M. B., Nandagopal, S., Singh, S., Mahajan, A. P., Badgujar, D. M., Gupta, M., & Shafeeuulla Khan, M. A. (2018). TGA, DSC and DFT Studies of TKX-50, ABTOX and Their Key Precursors. *ChemistrySelect*, 3(43), 12175-121)82.
120. Tan, H., Wu, Y., Zhou, Y., Liu, Z., & Li, T. (2014). Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions with MCM-41 filled PEBA mixed matrix membrane. *Journal of membrane science*, 453, 302-311.
121. Tan, X., Li, H., Guo, J., Gu, B., & Zeng, Y. (2019). Energy-saving and emission-reduction technology selection and CO₂ emission reduction potential of China's iron and steel industry under energy substitution policy. *Journal of cleaner production*, 222, 823-834.
122. Thornton, A. W., Nairn, K. M., Hill, A. J., & Hill, J. M. (2009). New relation between diffusion and free volume: I. Predicting gas diffusion. *Journal of Membrane Science*, 338(1-2), 29-37.

123. Tremblay, P., Savard, M. M., Vermette, J., & Paquin, R. (2006). Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus. *Journal of membrane science*, 282(1-2), 245-256.
124. Valdes-Parada, F. J., Ochoa-Tapia, J. A., & Alvarez-Ramirez, J. (2006). Effective medium equation for fractional Cattaneo's diffusion and heterogeneous reaction in disordered porous media. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 369(2), 318-328.
125. Van den Bos, A. (2007). Parameter estimation for scientists and engineers. John Wiley & Sons.
126. Villeneuve, K., Zaidiza, D. A., Roizard, D., & Rode, S. (2018). Modeling and simulation of CO₂ capture in aqueous ammonia with hollow fiber composite membrane contactors using a selective dense layer. *Chemical Engineering Science*, 190, 345-360.
127. Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A. A., Pérez, A., & Rana, M. S. (2017). Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 188, 431-450.
128. Wang, R., Li, D. F., & Liang, D. T. (2004). Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(7), 849-856.
129. Wang, S., Wang, J., Fang, C., & Li, S. (2019). Estimating the impacts of urban form on CO₂ emission efficiency in the Pearl River Delta, China. *Cities*, 85, 117-129.
130. Wang, Z., Dong, S., Li, N., Cao, X., Sheng, M., Xu, R., ... & Xu, H. (2018). CO₂-Selective Membranes: How Easy Is Their Moving From Laboratory to Industrial Scale?. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 75-102). Elsevier.

131. Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), 1-21.
132. Xie, K., Fu, Q., Qiao, G. G., & Webley, P. A. (2019). Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture. *Journal of membrane science*, 572, 38-60.
133. Xu, B., & Lin, B. (2019). Can expanding natural gas consumption reduce China's CO₂ emissions?. *Energy Economics*, 81, 393-407.
134. Zhang, J., Xin, Q., Li, X., Yun, M., Xu, R., Wang, S., & Zhang, Y. (2019). Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized graphene oxide for enhanced CO₂ separation. *Journal of membrane science*, 570, 343-354.
135. Zhang, J., Xin, Q., Li, X., Yun, M., Xu, R., Wang, S., ...& Zhang, Y. (2019). Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized graphene oxide for enhanced CO₂ separation. *Journal of membrane science*, 570, 343-354.
136. Zhang, S., Li, L., & Kumar, A. (2008). Materials characterization techniques. CRC press.
137. Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S., & Wang, R. (2013). Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 84-107.
138. Zhang, Z., Yan, Y. F., Zhang, L., & Ju, S. X. (2014). Numerical Simulation and Analysis of CO₂ Removal in a Polypropylene Hollow Fiber Membrane Contactor. *International Journal of Chemical Engineering*, (2014), 56-62.
139. Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L., & Stolten, D. (2008). A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 284-294.

140. Zhokh, A. A., Trypolskyi, A. I., & Strizhak, P. E. (2017). An investigation of anomalous time-fractional diffusion of isopropyl alcohol in mesoporous silica. International Journal of Heat and Mass Transfer, 104, 493-502.
141. Zou, J., & Ho, W. W. (2006). CO₂-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly (vinyl alcohol). Journal of Membrane Science, 286(1-2), 310-321.