

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
TABLA DE CONTENIDO	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABLAS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	2
OBJETIVOS	3
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
1 ANTECEDENTES	5
1.1 Gas natural	5
1.2 Procesamiento del gas natural	5
1.3 Historia de la tecnología de membrana	6
1.4 Separación de gases a base de membrana	7
1.5 Teoría del transporte de gas por membrana	8
1.6 Polioxindoles	12
1.7 Simulación molecular	13
2 MATERIALES Y METODOLOGÍA	15
2.1 Materiales	15
2.2 Protocolo de simulación de una estructura polimérica	15
2.3 Medición de la difusión de gases	20
2.4 Validación de la metodología	22

2.5	Análisis de resultados	23
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1	Validación de la metodología de simulación	24
3.2	Simulación dinámica de la difusión	27
3.3	Método topológico para las correlaciones estructura-propiedad	35
3.4	Cálculo del volumen de van der Waals	37
3.5	Cálculo del coeficiente de difusión D	43
3.6	Desplazamientos totales de las moléculas penetrantes de CO_2	53
3.7	Protocolo de simulación extendido	55
3.8	Análisis del régimen de difusión	58
	CONCLUSIONES	64
	BIBLIOGRAFÍA	66

RESUMEN

La simulación de las propiedades de transporte de membranas poliméricas es de creciente importancia para la separación de gases en el procesamiento de gas natural. La familia polimérica de los polioxindoles, presentan un alto rendimiento de transporte y estabilidad térmica por lo que su estudio es de interés actual. Con este fin, se empleó la dinámica molecular para la simulación del coeficiente de difusión del dióxido de carbono (CO_2), principal contaminante y cuya eliminación es una de las partes más importantes del procesamiento. Primero, se desarrolló un protocolo de simulación en Materials Studio tomando como criterio: la densidad, el volumen de van der Waals (V_{vdW}) y la fracción de volumen libre (FVL), y los resultados se compararon contra datos experimentales reportados. Posteriormente se calcularon los coeficientes de difusión del CO_2 para tres estructuras de polioxindol aromático: poli(2-oxo-3-bifenilene)indol, POBI-H, poli(2-oxo-3-bifenilene)-1-fenilindol, POBI-Ph, y poli(2-oxo-3-bifenilene)-1-(3,5 bis-trifluorometil)fenilindol, POBI-bTFMPh, en función de diferentes longitudes de cadena (5, 13 y 20 unidades repetitivas). Las propiedades de densidad, V_{vdW} y FVL se simularon con buena concordancia ($<5\%$ de error). Los coeficientes de difusión fueron obtenidos a partir del análisis del desplazamiento cuadrático medio (DCM) del CO_2 . El coeficiente de difusión estuvo en su mayoría sobreestimado (hasta un 800%). Sin embargo, se observó que al aumentar el volumen del grupo pendiente la difusión simulada se acercó más al valor experimental (menos de 1% de error para POBI-bTFMPh de 5 ur). En todos los casos, las propiedades simuladas fueron independientes de la longitud de la cadena y con buena convergencia ($R^2 > 0.87$). De lo anterior se concluye que el protocolo de simulación desarrollado predice con gran exactitud propiedades estructurales, sin embargo, mayores tiempos de simulación son necesarios para una mejor predicción del coeficiente de difusión. Por otro lado, se pueden utilizar cadenas cortas para disminuir la duración de la simulación sin alterar la precisión de los resultados.

ABSTRACT

Simulation of transport properties in polymeric membranes is of increasing importance for gas separation in natural gas processing. The polymeric family of polyoxindoles have a high transport performance and thermal stability, so their study is of current interest. To this end, molecular dynamics was used to simulate the diffusion coefficient of carbon dioxide (CO_2), the main pollutant and whose elimination is one of the most important parts of the processing. First, a simulation protocol was developed in Materials Studio taking as criteria: the density, the van der Waals volume (V_{vdW}) and the free fractional volume (FFV). The results were compared against reported experimental data. Diffusion coefficients were then calculated for three aromatic polyoxindole structures: poly(2-oxo-3-biphenylene)indole (POBI-H), poly(2-oxo-3-biphenylene)-1-phenylindole (POBI-Ph), and poly(2-oxo-3-biphenylene)-1-(3,5 bis-trifluoromethyl)phenylindole (POBI-bTFMPh) based on different chain lengths (5, 13 and 20 repeating units). The density, V_{vdW} and FVL properties were simulated with good agreement ($<5\%$ error). Diffusion coefficients were obtained from root mean square displacement (MSD) analysis of CO_2 . The diffusion coefficient was mostly overestimated (up to 800%). However, it was observed that as the volume of the pendant group increased, the simulated diffusion was closer to the experimental value (less than 1% of error for POBI-bTFMPh). In all cases, the simulated properties were independent of chain length and of good convergence ($R^2 > 0.87$). From the above, it is concluded that the developed simulation protocol predicts structural properties with great accuracy; however, longer simulation times are necessary for a better prediction of the diffusion coefficient. On the other hand, short chains can be used to decrease the duration of the simulation without altering the accuracy of the results.