



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 761**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/22** (2006.01)  
**B01D 71/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07823265 .9**  
96 Fecha de presentación : **06.07.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2051796**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **Método de separación por membrana de una olefina contenida en una mezcla de hidrocarburos.**

30 Prioridad: **09.08.2006 FR 06 07278**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.09.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.09.2010**

73 Titular/es: **IFP**  
**1 et 4 avenue de Bois Préau**  
**92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Gonzalez, Serge;**  
**Vallet, Jacques;**  
**Rodeschini, Helene;**  
**Baudot, Arnaud y**  
**Reyt, Jean Pierre**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 344 761 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 344 761 T3

## DESCRIPCIÓN

Método de separación por membrana de una olefina contenida en una mezcla de hidrocarburos.

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos de separación por membrana y se aplica a la purificación de olefinas C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub>.

10 El presente procedimiento permite más particularmente separar el propileno de una mezcla que contiene otros hidrocarburos C<sub>3</sub>, tales como el propano.

15 Las membranas utilizadas en el procedimiento según la presente invención son membranas a base de polímero vítreo, amorfo o que puede presentar una muy baja cristalinidad, y cuya unidad contiene un grupo bisfenil-9,9-fluoreno.

20 Las membranas utilizadas en el procedimiento según la presente invención presentan valores de permeabilidad/selectividad superiores a todos los valores publicados en la técnica anterior. Además, las membranas poliméricas utilizadas en la presente invención conservan muy buenas propiedades de separación en condiciones operativas próximas a las empleadas en la industria, especialmente en lo que se refiere a los fuertes valores de presión parcial de hidrocarburos, conocidos por ser favorables a un deterioro de los rendimientos de la mayor parte de las membranas poliméricas.

25 En una versión preferida de la invención, el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es de tipo poliimida.

Más particularmente, el procedimiento según la presente invención podrá ser aplicado a la separación de olefinas C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub> contenidas en una mezcla de compuestos hidrocarburos pertenecientes a otras familias químicas, como las parafinas.

### 30 **Examen de la técnica anterior**

En los documentos de la técnica anterior, se describen generalmente los rendimientos de separación de las membranas por medio de dos parámetros: la permeabilidad y la selectividad.

35 Se define la permeabilidad como la densidad de flujo de materia que atraviesa la membrana en relación con el espesor de dicha membrana y con la diferencia de presión parcial de los compuestos que atraviesan la membrana aplicada entre las caras superior e inferior.

40 La selectividad de la membrana para el constituyente A con respecto al constituyente B se define como la razón de las permeabilidades de los dos constituyentes A sobre B.

Se mide la permeabilidad en barrer (1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.cm<sub>Hg</sub>.s, o bien en unidades SI 0,75 10<sup>-15</sup> Nm<sup>3</sup>.m/m<sup>2</sup>.s.Pa).

45 En el caso de la separación de una mezcla binaria, el factor de separación puede ser calculado de dos maneras: o bien a partir de las permeabilidades obtenidas en cuerpo puro (se habla entonces de selectividad ideal o de permselectividad), o bien a partir de los datos de los flujos en mezcla (se habla entonces de selectividad en mezcla o de factor de separación).

50 El procedimiento de separación descrito en la presente invención es realizado por un mecanismo de solución/difusión a través de una película polimérica densa que forma la capa selectiva de la membrana.

55 En general, las membranas que ofrecen una gran selectividad son muy poco permeables y, a la inversa, una membrana muy permeable presenta generalmente valores de selectividad bastante bajos.

Se han estudiado en la literatura numerosos materiales poliméricos utilizados en forma de membrana, especialmente para la separación de las olefinas contenidas en una mezcla de olefinas/parafinas.

60 Se han descrito las poliimidias aromáticas para una utilización en la separación de diferentes gases. Se han desarrollado entonces determinadas membranas de poliimidias aromáticas con el fin de proporcionar selectividades relativamente elevadas, pero las permeabilidades siguen siendo aún demasiado bajas para una aplicación industrial. Numerosos estudios en este campo se han relacionado con la utilización de membranas de poliimidias a base de anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diftálico (6FDA), ya que este compuesto confiere al material polimérico muy buenas propiedades filmógenas.

65 La técnica anterior en el campo de las separaciones por membrana aplicadas a mezclas de hidrocarburos es bastante amplia y nos limitaremos a la técnica anterior más próxima representada por la patente EE.UU. 5.749.943, que describe la utilización de una membrana de poliimida homogénea o asimétrica a base de dianhídrido 6FDA y de

diamina 2,2-bis(4-aminofenil)hexafluoropropano (FpDA) para la separación de hidrocarburos insaturados a partir de una mezcla que contiene dichos compuestos insaturados y compuestos saturados. Se obtuvieron valores elevados de selectividad, superiores a 30, pero las permeabilidades siguen siendo bajas, inferiores a 1 barrer (1 barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>.cm/cm<sup>2</sup>.cm<sub>Hg</sub>.s), efectuándose las mediciones a 25°C.

5 Tanaka *et al.* (K. Tanaka, A. Taguchi, J. Hao, H. Kita, K. Okamoto, *Journal of Membrane Science* 121 (1996), 197-207, y K. Okamoto, K. Noborio, J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, *Journal of Membrane Science* 134 (1997), 171-179) estudiaron membranas de poliimidas preparadas a base de dianhídrido 6FDA y de diamina 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina (TrMPD). Estas dos publicaciones están extraídas de una revista cuyo título puede ser traducido en  
10 castellano como “Revista de la Ciencia de las Membranas”. Los otros artículos citados están también extraídos de esta misma revista.

Los rendimientos de separación de estas membranas son relativamente buenos. Su coeficiente de permeabilidad al propileno es de 30 barrer y el factor de separación ideal entre propileno y propano es de 11 a 323 K y 2 bares (1 bar =  
15  $10^5$  pascales).

Los coeficientes de permeabilidad de las olefinas y parafinas y de selectividad en los polímeros son esencialmente dependientes de la presión parcial de los gases penetrantes. Por ejemplo, Semenova (S. I. Semenova, *Journal of Membrane Science*, 231 (2004), 189-207) mostró la dependencia de la permeabilidad de la poliimida 6FDA-TrMPD a  
20 la presión parcial en propano y propileno.

Ahora bien, las condiciones de funcionamiento industriales a alta presión son bien conocidas por ser favorables al fenómeno de plastificación de la membrana y pueden dar lugar a una declinación significativa de los rendimientos de  
25 ésta.

Además, es importante observar que la mayoría de los datos de selectividad publicados fueron obtenidos a partir de mediciones efectuadas en cuerpo puro y no para una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados. Según Tanaka  
30 *et al.* (K. Tanaka, A. Taguchi, J. Hao, H. Kita, K. Okamoto, *Journal of Membrane Science* 121 (1996), 197-207), la permeabilidad en propileno y la selectividad propileno/propano son, respectivamente, de 27 barrer y 10 cuando se efectúan las mediciones en cuerpo puro, a 50°C y bajo 0,2 MPa. Cuando se trata de una mezcla de estos dos hidrocarburos, los valores caen, respectivamente, a 20 barrer y 6 en selectividad, en las mismas condiciones de temperatura y de presión.

Es por ello que no se pueden extrapolar directamente valores de selectividad obtenidos en cuerpos puros con compuestos potencialmente plastificantes a las mezclas, ya que, en las condiciones de mezcla, los rendimientos de  
35 separación de las membranas poliméricas densas resultan muy frecuentemente degradados.

Sorprendentemente, las propiedades de separación de las membranas poliméricas descritas en la presente invención que no eran predecibles para las mezclas propano/propileno muestran ser asombrosamente buenas. Además, las  
40 membranas utilizadas en la presente invención permiten trabajar bajo una fuerte presión parcial de hidrocarburos sin que se alteren sus rendimientos.

### Descripción sumaria de la invención

45 La presente invención pertenece al campo de los procedimientos de separación por membrana y se aplica a la separación de una olefina C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub> contenida en una mezcla de otros compuestos hidrocarburos de número de átomos de carbono próximo al de la olefina que se ha de separar. Por número de átomos de carbono próximo, se entiende un número de átomos de carbono idéntico o diferente en una unidad al de la olefina que se ha de separar.

50 Por ejemplo, el presente procedimiento permite separar el propileno de una mezcla que contiene otros hidrocarburos C<sub>3</sub>, tales como el propano.

El procedimiento se basa en la permeación selectiva de la olefina que se ha de separar a través de una película densa polimérica. La presencia de un grupo particular de tipo bisfenil-9,9-fluoreno en un polímero rígido conformado  
55 como película densa constitutiva de la membrana da lugar a excelentes propiedades de separación, especialmente en términos de permeabilidad de dicha película frente a la olefina, aunque manteniendo la selectividad olefina/parafina en un valor elevado.

60 Las membranas utilizadas en el procedimiento según la presente invención son membranas de tipo polímero vítreo, amorfo o que presenta una baja cristalinidad, que contiene, en la unidad de repetición, al menos un grupo bisfenil-9,9-fluoreno.

La película constitutiva de la capa selectiva de la membrana polimérica podrá sufrir un postratamiento térmico  
65 a una temperatura superior a 250°C durante al menos una hora, destinado a aumentar la selectividad de la película polimérica.

## ES 2 344 761 T3

La invención consiste, pues, en un procedimiento de separación por membrana en el cual la capa selectiva de la membrana polimérica está constituida por una película densa polimérica cuya estructura química contiene un grupo bisfenil-9,9-fluoreno.

5 La capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno es seleccionada entre el grupo constituido por los polímeros de las familias siguientes: las poliimidas, las poliamidas, los policarbonatos, las polisulfonas, las poli(amidas imidas), las poli(éter sulfonas), los poliésteres o los copolímeros o mezclas de polímeros de estas familias.

10 Preferentemente, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliamidas.

De forma igualmente preferida, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de los policarbonatos.

15 Aún más preferiblemente, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliimidas.

### 20 Descripción detallada de la invención

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos de separación por membrana y se aplica a la separación de una olefina  $C_2$  o  $C_3$  (es decir, una olefina de 2 ó 3 átomos de carbono) contenida en una mezcla de otros compuestos hidrocarburos de número de átomos de carbono próximo al de la olefina que se ha de separar.

25 Por ejemplo, el presente procedimiento permite separar el propileno de una mezcla que contiene otros hidrocarburos  $C_3$ , tales como el propano.

El procedimiento se basa en la permeación selectiva de la olefina que se ha de separar a través de una película densa polimérica. La presencia de un grupo particular de tipo bisfenil-9,9-fluoreno en un polímero rígido conformado como una película densa constitutiva de la membrana da lugar a excelentes propiedades de separación, especialmente en términos de permeabilidad de dicha película frente a la olefina, y ello manteniendo al mismo tiempo una selectividad olefina/parafina elevada.

35 Las membranas utilizadas en el procedimiento según la presente invención son membranas de tipo polímero amorfo, vítreo o que presenta una baja cristalinidad, que contiene, en la unidad de repetición, al menos un grupo bisfenil-9,9-fluoreno.

40 La invención consiste, pues, en un procedimiento de separación por membrana en el cual la capa selectiva de la membrana polimérica está constituida por una película densa polimérica cuya estructura química contiene un grupo bisfenil-9,9-fluoreno.

La capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno es seleccionada entre el grupo constituido por los polímeros de las familias siguientes: las poliimidas, las poliamidas, los policarbonatos, las polisulfonas, las poli(amidas imidas), las poli(éter sulfonas), los poliésteres o los copolímeros o mezclas de polímeros de estas familias.

- En una primera variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliimidas.

50 - En una segunda variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliamidas.

- En una tercera variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de los policarbonatos.

55 - En una cuarta variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las polisulfonas.

60 - En una quinta variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poli(amidas imidas).

- En una sexta variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poli(éter sulfonas).

65 - En una séptima variante de la invención, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de los poliésteres.

## ES 2 344 761 T3

Muy preferiblemente, la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliimidas.

5 El polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de polímeros.

10 Las membranas utilizadas en la presente invención, aparte de la presencia del polímero vítreo que incluye en la unidad de repetición al menos un grupo bisfenil-9,9-fluoreno, podrán contener cargas minerales y orgánicas y aditivos destinados a producir un mejoramiento del factor de separación y/o a favorecer la permeabilidad.

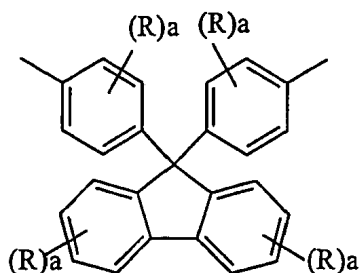
15 Se pueden citar, a modo de ejemplo, las cargas minerales, tales como las sales metálicas, las zeolitas, las arcillas, los compuestos mesoporosos, las sílices nativas o postratadas, los negros de carbón, los polímeros pirolizados, los nanotubos de carbono y los dendrímeros.

20 Las membranas utilizadas en la presente invención, además del polímero vítreo que contiene en la unidad de repetición al menos un grupo bisfenil-9,9-fluoreno, podrán igualmente contener agentes entrecruzantes que permitan un mejoramiento del factor de separación y/o de la permeabilidad.

25 Las membranas utilizadas en la presente invención podrán ser también tratadas química o térmicamente o por radiación, permitiendo así mejorar el factor de separación y/o favorecer la permeabilidad.

30 El polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana según la invención lleva en la unidad de repetición al menos un grupo bisfenil-9,9-fluoreno de fórmula química general:

35



40

45 donde cada uno de los grupos R representa, o bien un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 16 átomos de carbono, o bien un grupo alcoxi lineal o ramificado de 1 a 16 átomos de carbono. El índice a puede adoptar para cada uno de los grupos R e independientemente de un grupo al otro, ya sea el valor cero, ya sea un valor entero comprendido entre 1 y 4. Preferentemente, cada valor del índice a será 0 ó 1.

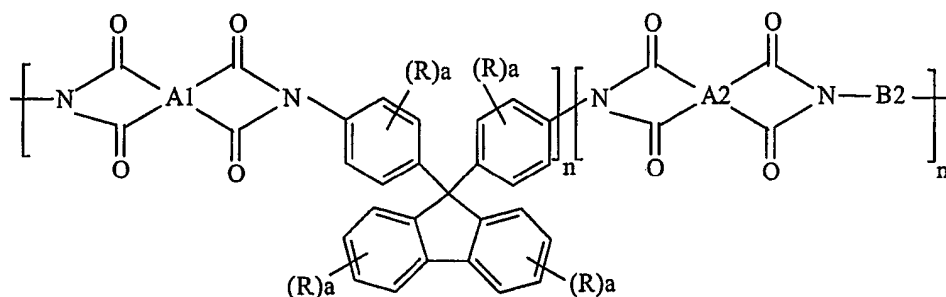
Aún más preferiblemente, el índice a tendrá un valor nulo, lo que corresponde a la supresión de los grupos R.

50 Para los grupos alquilo, se pueden citar de forma no limitativa los grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo y los grupos butilo lineales o ramificados.

55 Para los grupos alcoxi, se pueden citar de forma no limitativa los grupos metoxi, etoxi y propiloxi y los grupos butiloxi lineales o ramificados.

60 En una versión preferida, el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana será un homopolímero o un copolímero de fórmula general:

65



70

75 donde A1 y A2 son grupos orgánicos tetraivalentes hidrocarbonados seleccionados entre grupos de hidrocarburos aromáticos, alicíclicos y alifáticos y el grupo B2 es un grupo orgánico bivalente hidrocarbonado seleccionado entre

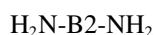
## ES 2 344 761 T3

grupos de hidrocarburos aromáticos, alicíclicos y alifáticos. Los índices m y n representan un número entero positivo, que corresponde al grado de polimerización.

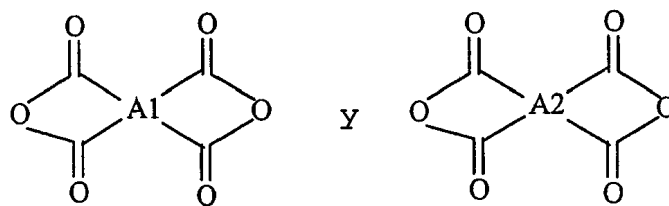
5 En una versión preferida, la poliimida constitutiva de la capa selectiva de la membrana es un polímero estadístico, alterno, secuenciado o de bloque.

La vía más generalmente utilizada para la obtención de la poliimida constitutiva de la capa selectiva de la membrana resulta de la reacción química entre:

10 - una diamina que lleva en su estructura el grupo bisfenil-9,9-fluoreno de fórmula general:



15 - y un dianhídrido de fórmula general:



25

Se podrá utilizar en el marco de la invención un precursor tal como, por ejemplo, un tetraácido carboxílico o el hemiéster de un tetraácido carboxílico.

30 En el marco de la invención, la diamina puede ser seleccionada dentro de la lista siguiente:

- 1,4-diamino-2,3,5,6-tetrametilbenceno
- éter bis(4-aminofenílico)
- 35 - 2,4-diamino-1-isopropilbenceno
- diaminoantraquinonas
- 40 - 2,7-diaminofluoreno
- 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxibifenilo
- 2,4-diaminotolueno
- 45 - diaminodifenilsulfona
- bis[4-(4-aminofenoxy)fenil]sulfona
- 50 - 9,10-bis(4-aminofenil)antraceno
- 1,4-bis(4-aminofenil)benceno
- bis(4-aminofenil)metano
- 55 - bis(4-amino-3-etilfenil)metano
- bis(4-amino-3-metilfenil)metano
- 60 - bis(4-amino-3-clorofenil)metano
- sulfuro de bis(4-aminofenilo)
- 2,2-bis(4-amino-3-hidroxifenil)propano
- 65 - 4,4'-diamino-3,3'-diclorobifenilo
- 4,4'-diamino-3,3'-dihidroxibifenilo

## ES 2 344 761 T3

- 4,4'-diaminobifenilo
- 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno
- 5 - bis(4-amino-2,6-metilfenil)metano
- 1,4-diamino-2,5-diclorobenceno
- 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno
- 10 - 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno
- bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano
- 15 - 2,5-diaminopiridina
- 4,4'-diaminobenzanilida
- 1,5-diaminonaftaleno
- 20 - 1,3- diamino-5-trifluorometilbenceno
- 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrametilbifenilo
- 25 - 3,3'-diamino-4,4'-dihidroxibifenilo
- 1,3-fenilendiamina
- 1,4-fenilendiamina
- 30 - 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno.

Preferiblemente, se seleccionarán las diaminas dentro de la lista siguiente:

- 35 - 1,4-diamino-2,3,5,6-tetrametilbenceno
- 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno
- 40 - 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno
- bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano.

45 En el marco de la invención, se puede seleccionar el dianhídrido escogido dentro de la lista siguiente:

- el dianhídrido del ácido bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona
- el dianhídrido del ácido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)he-xafluoropropano
- 50 - el dianhídrido del ácido 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)-etano
- el anhídrido piromelítico
- 55 - el dianhídrido del ácido 2,3,6,7-naftalentetracarboxí-lico
- el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxí-lico
- el dianhídrido del ácido 1,2,5,6-naftalentetracarboxí-lico
- 60 - el dianhídrido del ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxí-lico
- el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxí-lico
- 65 - el dianhídrido del ácido oxidiftálico
- el dianhídrido del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxí-lico

## ES 2 344 761 T3

- el dianhídrido del ácido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)-propano

- el dianhídrido del ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxí-lico

5 - el dianhídrido del ácido 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)-etano

- el dianhídrido del ácido bis(2,3-dicarboxifenil)metano

- el dianhídrido del ácido bis(3,4-dicarboxifenil)metano.

10

Se escogerá preferiblemente el dianhídrido dentro de la lista siguiente:

- el dianhídrido del ácido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)he-xafluoropropano

15

- el anhídrido piromelítico

- el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxí-lico

20

- el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonotetracar-boxílico.

Los solventes necesarios para la realización de la polimerización pueden ser seleccionados dentro de la lista si-  
guiente:

25

- N,N-dimetilformamida

- N,N-dietilformamida

30

- N,N-dimetilacetamida (DMAC)

- N,N-dietilacetamida

35

- N-metil-2-pirrolidona (NMP)

- N-ciclohexil-2-pirrolidona

- fenol

40

- o-, m-, p-cresol

- xilenol

- fenoles halogenados

45

- catecol

- hexametilfosforamida

50

- dimetilpropilurea

- alcoholes bencílicos

- lactatos

55

- lactonas tales como la  $\gamma$ -butirolactona.

Los solventes serán seleccionados preferiblemente dentro de la lista siguiente:

60

- N,N-dimetilacetamida (DMAC)

- N-metil-2-pirrolidona (NMP)

65

- o-, m-, p-cresol

- lactonas tales como la  $\gamma$ -butirolactona.

## ES 2 344 761 T3

Estos solventes pueden ser utilizados solos o en mezcla.

El conocimiento de la masa molecular del polímero no es indispensable y se preferirá seguir la evolución de la viscosidad inherente del polímero, que debe ser al menos superior a 0,1 dl/g y preferiblemente está comprendida entre 0,3 dl/g y 2 dl/g. Se define la viscosidad inherente con respecto a una viscosidad de referencia y a la concentración del polímero en solución en el solvente. Su valor es homogéneo, a la inversa de dicha concentración, o sea, 1 dl/g (= 0,1 m<sup>3</sup>/kg).

La mayoría de los polímeros contemplados para utilización en forma de membrana en la presente invención son solubles en una gran variedad de solventes orgánicos, incluyendo la mayoría de los solventes apróticos, que son generalmente utilizados para la formación de membranas poliméricas, como la NMP.

La membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno puede ser homogénea o asimétrica.

En una variante del procedimiento según la invención, el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana será una poliimida procedente de la policondensación por una parte del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y por otra de una mezcla de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno y de la diamina 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno.

En otra variante del procedimiento según la invención, el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poliimida procedente de la policondensación por una parte del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico y por otra de una mezcla de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno y de la diamina 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno.

El polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana puede ser utilizado en forma de película o de fibras según las técnicas conocidas por el experto en la materia.

Una vez sintetizado, se disuelve el polímero en forma de sólido en un solvente apropiado, como la NMP por ejemplo, a un contenido en polímero del orden del 1% al 50% en masa, y preferiblemente comprendido entre el 5% y el 20% en masa.

Se extiende la solución en forma de película al espesor deseado sobre un soporte plano o sobre un soporte que se presenta en forma de fibras huecas, o bien se extruye a través de una hilera convencional.

Es posible preparar la membrana, y se hablará entonces de membrana compuesta, depositando una película de polímero que lleva en su cadena al menos un grupo bisfenil-9,9-fluoreno de un espesor comprendido entre 0,05 y 1 micra (1  $\mu\text{m}$  = 10<sup>-6</sup> metros) sobre un soporte previamente conformado en forma de fibra hueca.

Se elegirá ventajosamente el soporte de tal manera que presente la ventaja de ser mucho más permeable que las poliimidias en general y que no contribuya significativamente a la resistencia a la transferencia de materia a través de la membrana compuesta resultante.

Según un modo de realización de la invención, el soporte será una capa porosa o una fibra hueca constituida por un material polimérico, tal como, por ejemplo, una polisulfona, una poliéter sulfona, una poliéter imida, un polifluoruro de vinilideno, un polietileno o un polipropileno, un poliacrilonitrilo, una poliimida, un polióxido de fenileno o un polímero derivado de la celulosa, tal como un acetato de celulosa o una etilcelulosa. El soporte podrá ser un polímero constituido por diferentes materiales orgánicos o minerales.

La adhesión entre la capa selectiva y el soporte necesita en determinados casos tratamientos físicos o químicos bien conocidos por el experto en la técnica.

En lo que sigue del texto, se tomará como ejemplo la separación del propileno contenido en una mezcla de propileno y de propano. Pero conviene tener en cuenta que el presente procedimiento se aplica también a la separación del etileno de una mezcla que contiene otros hidrocarburos C<sub>2</sub>.

Las membranas de la presente invención pueden ser utilizadas en diversos tipos de módulos destinados a realizar la unidad de separación. El módulo de separación final puede estar constituido por una o más membranas. El módulo puede ensamblarse con otros módulos idénticos para formar una unidad de separación con el tamaño deseado.

En funcionamiento, se pone en contacto la mezcla que contiene la olefina que se ha de separar con uno de los lados de la membrana. Imponiendo una diferencia de presión entre el lado de la carga y el lado del permeado, los compuestos olefínicos atraviesan la membrana a una velocidad más importante que las parafinas que tienen el mismo número de átomos de carbono. Así, una olefina C<sub>3</sub> atraviesa más rápidamente la membrana que una parafina C<sub>3</sub>. Esta diferencia de velocidad produce un flujo hidrocarbonado enriquecido en olefina, que se recoge por el lado del permeado de la membrana.

La presente invención no está destinada únicamente a las separaciones en fase gaseosa, sino que puede ampliarse a otros tipos de separación, en fase líquida por ejemplo, y ello para condiciones de temperatura y de presión que cubren

## ES 2 344 761 T3

un amplio ámbito de utilización. Además, la separación puede tener lugar para mezclas que contienen más de dos componentes.

De un modo amplio, el procedimiento de separación por membrana según la invención funciona a una temperatura comprendida entre -80°C y 200°C y a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 10 MPa. Se entiende la presión como la de la mezcla que se ha de separar.

Generalmente, el procedimiento según la invención funciona a una temperatura comprendida entre -60°C y 100°C y a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 5 MPa.

Preferiblemente, el procedimiento según la invención funciona a una temperatura comprendida entre 30°C y 80°C y a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 3 MPa. Y de manera igualmente preferida, el procedimiento según la invención funciona a una temperatura comprendida entre 40°C y 70°C y a una presión comprendida entre 1 MPa y 2 MPa. En las condiciones operativas del procedimiento según la invención, la presión parcial de olefina es generalmente superior a 0,3 MPa.

### Ejemplos según la invención

#### Ejemplo 1

(Según la invención)

El polímero que constituye el objeto del ejemplo 1 es el resultado de la policondensación del dianhídrido del ácido hexafluoropropilideno-4,4'-diftálico (6FDA) y del 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno (BDAF) en mezcla equimolar.

Tras la purificación de los monómeros por recristalización en solventes apropiados, se realiza la policondensación de la poliimida en dos etapas: en un primer tiempo, se produce la poliamida ácida a temperatura ambiente y se obtiene luego la poliimida en una segunda etapa de ciclación por vía química.

En la primera etapa de polimerización, se efectúa la mezcla del dianhídrido y de la diamina bajo atmósfera inerte y en medio anhidro en el solvente N,N-dimetilacetamida (DMAC). Se efectúa la etapa de ciclodeshidratación por adición gota a gota de una mezcla ciclante compuesta por trietilamina y por anhídrido acético en mezcla en el solvente de síntesis.

Se precipita entonces la poliimida así obtenida en agua y se tritura después. Se filtra entonces el polímero sólido, se aclara y se seca luego en estufa a vacío aumentando progresivamente la temperatura hasta alcanzar 150°C. La viscosidad inherente del polímero así obtenido es de 1,3 dl/g.

Se disuelve entonces el material en forma de triturado en DMAC a una concentración en masa del 12% bajo el efecto de una buena agitación mecánica a temperatura ambiente.

Se filtra a continuación la solución límpida bajo una presión de 0,2 MPa sobre un filtro de tipo Millipore que tiene un umbral de corte de 1  $\mu\text{m}$ . Se da entonces forma de película a esta solución con ayuda de una barra en forma de espiral de 300  $\mu\text{m}$  sobre una placa de vidrio previamente desengrasada con acetona y se seca después.

Se introduce la placa en una estufa. Se efectúa la evaporación del solvente mediante una elevación progresiva de la temperatura hasta 200°C. Se mantiene la temperatura final constante durante dos horas. Después de enfriar, se sumerge la placa en agua, donde se observa el desprendimiento de la película.

Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presenta un espesor medio de 20  $\mu\text{m}$ .

Se estudió luego una muestra de esta película en una celda de permeación circular con un diámetro eficaz de 5,5 cm colocada en un recinto termostatzado.

Se barre la cara de arriba de la membrana así estudiada durante 72 h con un flujo gaseoso de 0 NI/h compuesto por propileno y por propano, mientras que se barre el compartimento de abajo de la membrana, en el que se recoge el permeado, mediante un flujo de nitrógeno de 1 NI/h a la presión atmosférica.

La composición de los diferentes fluidos que entran y salen de los diferentes compartimentos de la celda de permeación es obtenida por cromatografía en fase gaseosa.

## ES 2 344 761 T3

Los rendimientos en régimen permanente de la película así estudiada son los siguientes:

TABLA 1

*Rendimientos de la membrana de poliimida 6FDA-BDAF (Presión de carga = 0,9 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
90/10	0,8 MPa	50°C	84 barrer	7
70/30	0,8 MPa	50°C	80 barrer	6,2

TABLA 2

*Rendimientos de la membrana de poliimida 6FDA-BDAF (Presión de carga = 1,7 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
90/10	0,8 MPa	60°C	90 barrer	6,8
70/30	0,8 MPa	60°C	85 barrer	6

### Ejemplo 2

(Según la invención)

Se realiza la síntesis de la poliimida en dos etapas. En la primera etapa, se pone en contacto el dianhídrido de tipo 6FDA con el BDAF en el solvente N-metilpirrolidona (NMP) bajo atmósfera inerte y en medio anhidro.

Después de 3 horas de agitación a temperatura ambiente, se obtiene la poliamida ácida.

La segunda etapa consiste en una deshidratación térmica de esta poliamida ácida por calentamiento (30 min. a 100°C, 1 hora a 160°C, 1 hora a 180°C y dos horas a 200°C).

Se precipita entonces la poliimida así obtenida en agua, se tritura y se seca como se describe en el ejemplo 1 de la presente invención. La viscosidad inherente del polímero así obtenido era de 0,55 dl/g.

Se redissuelve a continuación el polímero en el solvente NMP a una concentración del 10% en masa. Se filtra luego la solución límpida bajo una presión de 0,2 MPa sobre un filtro de tipo Millipore que tiene un umbral de corte de 1 µm. Se da entonces forma de película a esta solución con ayuda de una barra de forma espiral de 300 µm sobre una placa de vidrio previamente desengrasada con acetona y secada después.

## ES 2 344 761 T3

Se introduce la placa en una estufa. Se efectúa la evaporación del solvente mediante una elevación progresiva de la temperatura hasta 200°C.

Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presenta un espesor medio de 32  $\mu\text{m}$ .

Se obtuvieron los rendimientos de la película según el ejemplo 2 para la separación propileno/propano en condiciones de ensayo idénticas a las descritas en el ejemplo 1.

TABLA 3

*Rendimientos de la membrana de poliimida 6FDA-BDAF (Presión de carga = 0,9 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad $\text{C}_3\text{H}_6$	Permeabilidad $\text{C}_3\text{H}_6$ /Permeabilidad $\text{C}_3\text{H}_8$ (selectividad en mezcla)
Mezcla 90/10	0,8 MPa	50°C	3,0 barrer	12
Mezcla 70/30	0,8 MPa	50°C	3,4 barrer	10

TABLA 4

*Rendimientos de la membrana de poliimida 6FDA-BDAF (Presión de carga = 1,7 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad $\text{C}_3\text{H}_6$	Permeabilidad $\text{C}_3\text{H}_6$ /Permeabilidad $\text{C}_3\text{H}_8$ (selectividad en mezcla)
90/10	0,8 MPa	60°C	3,2 barrer	10
70/30	0,8 MPa	60°C	3,0 barrer	8

### Ejemplo 3

(Ejemplo según la invención)

Se realiza la síntesis de la película de poliimida según el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presenta un espesor medio de 30  $\mu\text{m}$ .

Una vez seca, se recuece la película en estufa bajo nitrógeno a 350°C durante 2 horas.

Los rendimientos de la película obtenida según el ejemplo 3 para la separación propileno/propano fueron medidos en condiciones de ensayo idénticas a las descritas en el ejemplo 1.

# ES 2 344 761 T3

TABLA 5

Rendimientos de la membrana de poliimida 6FDA-BDAF según el ejemplo 3 (Presión de carga = 0,9 MPa)

5

10

15

20

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
Mezcla 90/10	0,8 MPa	50°C	1,8 barrer	13
Mezcla 70/30	0,8 MPa	50°C	1,3 barrer	12

25

Si se comparan los rendimientos de la membrana descrita en el ejemplo 2 (sin postratamiento térmico) y de la membrana descrita en el ejemplo 3 sintetizada de forma análoga, pero que ha sufrido un postratamiento térmico, está claro que el recocido de la película de membrana da lugar a un aumento de la selectividad en mezcla.

## Ejemplo 4

30

(Ejemplo según la invención)

La película polimérica de BTDA-BDAF que constituye el objeto del ejemplo 4 es el resultado de la policondensación del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzo-fenotetracarboxílico (BTDA) y del 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno (BDAF) en mezcla equimolar.

35

Tras purificación de los monómeros por recristalización en solventes apropiados, se realiza la policondensación de la poliimida BTDA-BDAF en dos etapas: en un primer tiempo, se prepara la poliamida ácida y se obtiene luego la poliimida en una segunda etapa de ciclación obtenida por vía química.

40

En la primera etapa de polimerización, se efectúa la mezcla del dianhídrido y de la diamina bajo atmósfera inerte y en medio anhídrico en el solvente NMP.

Se efectúa la etapa de ciclodeshidratación por adición gota a gota de una mezcla ciclante compuesta por trietilamina y por anhídrido acético en mezcla en el solvente de síntesis.

45

Se precipita entonces la poliimida así obtenida en agua y se tritura después. Se filtra entonces, se aclara y luego se seca en la estufa a vacío aumentando progresivamente la temperatura hasta alcanzar 150°C. La viscosidad inherente del polímero así obtenido es de 0,8 dl/g en la NMP.

50

Se disuelve a continuación el material en forma triturada en NMP a una concentración en masa del 10% bajo el efecto de una buena agitación mecánica a temperatura ambiente.

55

Se filtra entonces la solución límpida bajo una presión de 0,2 MPa sobre un filtro de tipo Millipore que tiene un umbral de corte de 1 μm. Se da luego a esta solución forma de película con una barra con forma espiral de 300 μm sobre una placa de vidrio previamente desengrasada con acetona y secada después.

60

Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presenta un espesor medio de 24 μm.

Se obtuvieron los rendimientos de la película obtenida según el ejemplo 4 para la separación propileno/propano en condiciones de ensayo idénticas a las descritas en el ejemplo 1.

65

# ES 2 344 761 T3

TABLA 6

*Rendimientos de la membrana de poliimida BTDA-BDAF (Presión de carga = 0,9 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
Mezcla 90/10	0,8 MPa	50°C	4 barrer	12
Mezcla 70/30	0,8 MPa	50°C	3 barrer	12

## Ejemplo 5

(Según la invención)

La película polimérica de BPDA-BDAF que constituye el objeto del ejemplo 5 es el resultado de la policondensación del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bisfe-niltetracarboxílico (BPDA) y del 9,9-bis(4-aminofenil)-fluoreno (BDAF) en mezcla equimolar.

Se introducen los monómeros en el solvente DMAC bajo atmósfera inerte y en medio anhidro.

Después de 8 horas de agitación a temperatura ambiente, se obtiene la poliamida ácida.

La segunda etapa consiste en una deshidratación térmica de esta poliamida ácida en forma de película por calentamiento (una hora a 100°C, tres horas a 200°C) en una estufa.

Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presenta un espesor medio de 40 µm.

Se obtuvieron los rendimientos de la película obtenida según el ejemplo 5 para la separación propileno/propano en condiciones de ensayo idénticas a las descritas en el ejemplo 1.

TABLA 7

*Rendimientos de la membrana de poliimida BPDA-BDAF (Presión de carga = 0,9 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
Mezcla 90/10	0,8 MPa	50°C	2 barrer	20
Mezcla 70/30	0,8 MPa	50°C	1,5 barrer	16

## ES 2 344 761 T3

### Ejemplo 6

(Según la invención)

5 El polímero 6FDA-BDAF/TrMPD (50/50) que constituye el objeto del ejemplo 6 es el resultado de la policondensación en mezcla equimolar del dianhídrido del ácido hexafluoropropiliden-4,4'-diftálico (6FDA) y dos diaminas en proporción molar 50/50, el 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno (BDAF) y la 2,4,6-trimetilfenilendiamina (TrMPD).

10 Tras la purificación de los monómeros por recristalización en solventes apropiados, se realiza la policondensación de la poliimida en dos etapas: en un primer tiempo, se prepara la poliamida ácida a temperatura ambiente, y luego se obtiene la poliimida en una segunda etapa de ciclación por vía química.

15 En la primera etapa de polimerización, se efectúa la mezcla del dianhídrido y de las diaminas bajo atmósfera inerte y en medio anhidro en el solvente DMAC.

Se efectúa la etapa de ciclodeshidratación por adición gota a gota de una mezcla ciclante compuesta por trietilamina y por anhídrido acético en mezcla en el solvente de síntesis.

20 Se precipita entonces la poliimida así obtenida en agua y se tritura después. Se filtra a continuación el polímero sólido, se aclara y se seca luego en la estufa a vacío aumentando progresivamente la temperatura hasta alcanzar 150°C. La viscosidad inherente del polímero así obtenido es de 0,5 dl/g.

25 Se disuelve el material en forma de triturado a continuación en DMAC a una concentración en masa del 12% bajo el efecto de una buena agitación mecánica a temperatura ambiente.

Se filtra luego la solución límpida bajo una presión de 0,2 MPa sobre un filtro de tipo Millipore que tiene un umbral de corte de 1 µm. Se da entonces a esta solución forma de película con ayuda de una barra con forma espiral de 300 µm sobre una placa de vidrio previamente desengrasada con acetona y secada después.

30 Se introduce la placa en una estufa. Se efectúa la evaporación del solvente por una elevación progresiva de la temperatura hasta 200°C. Se mantiene la temperatura final constante durante dos horas. Después de enfriar, se sumerge la placa en agua, donde se observa el desprendimiento de la película. Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presenta un espesor medio de 23 µm.

35 Se midieron los rendimientos en régimen permanente de la película obtenida según el ejemplo 6 para la separación propileno/propano en condiciones de ensayo idénticas a las descritas en el ejemplo 1.

TABLA 8

*Rendimientos de la membrana de poliimida 6FDA-BDAF/TrMPD (50/50) (Presión de carga = 0,9 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (selectividad en mezcla)
90/10	0,8 MPa	60°C	22 barrer	7
70/30	0,8 MPa	60°C	20 barrer	7

### 60 Ejemplo 7

(Según la técnica anterior)

65 Se ha identificado en la técnica anterior la poliimida de tipo 6FDA-TrMPD como poseedora de propiedades superiores a todas las demás poliimidadas evaluadas en la técnica anterior para la separación propileno/propano, ya que presenta una permeabilidad al propileno superior a 1 barrer. Además, este polímero ofrece una selectividad propileno/propano superior a 10 (selectividad ideal). Se resumen estos rendimientos en las tablas 9 y 10 siguientes:

## ES 2 344 761 T3

TABLA 9

*Permeabilidades de la poliimida de tipo 6FDA-TrMPD al propileno y al propano medidas en experimentos de permeación en cuerpo puro a 50°C (Tanaka, K., Taguchi, A., Hao, J., Kita, H., Okamoto, K., Journal of Membrane Science, 121 (1996), 197-207)*

Presión (bar)	Permeabilidad al propileno (barrer)	Permeabilidad al propano (barrer)	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad ideal)
1	30	2,1	14,3
1,5	27	2	13,5
2	26	2	13,0
3	24	1,8	13,3
5	22	1,9	11,6
6	23	2	11,5
7	25**	2,2	11,4

\*\* valor extrapolado.

La degradación de los rendimientos de la poliimida de tipo 6FDA-TrMPD a las presiones crecientes debido a los mecanismos de plastificación es aún más marcada en las pruebas de separación propileno/propano en mezcla realizadas por Tanaka *et al.* 1996. La tabla 10 muestra, en efecto, que la selectividad en mezcla de la 6FDA-TrMPD es casi dos veces menor que la selectividad ideal frente a la mezcla propileno/propano.

TABLA 10

*Comparación de los rendimientos ideales y en mezcla de la poliimida de tipo 6FDA-TrMPD para la separación propileno/propano (Tanaka, K., Taguchi, A., Hao, J., Kita, H., Okamoto, K., Journal of Membrane Science, 121 (1996), 197-207)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (barrer)	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Compuestos puros	0,4 MPa	50°C	27 barrer	10*
Mezcla 50/50	0,4 MPa	50°C	20 barrer	6**
Compuestos puros	0,6 MPa	50°C	25 barrer	9*
Mezcla 50/50	0,6 MPa	50°C	20 barrer	5**

\*: selectividad ideal; \*\*: selectividad en mezcla.

## ES 2 344 761 T3

Como muestran claramente las tablas 9 y 10 anteriores, los rendimientos del polímero 6FDA-TrMPD son más bajos que los de los polímeros presentados en los ejemplos 1 a 6 según la presente invención.

Los materiales reivindicados en la presente invención son, en efecto:

- 5 • o bien más selectivos que la mejor poliimida de la técnica anterior descrita en la tabla 9 (ejemplos 2 a 5), ofreciendo al mismo tiempo una permeabilidad frente al propileno superior a 1 barrer,
- 10 • o bien más permeables (en un factor de 4) que la mejor poliimida de la técnica anterior descrita en la tabla 9 (ejemplo 1), ofreciendo al mismo tiempo una selectividad propileno/propano en mezcla comparable en condiciones operativas que favorecen más los mecanismos de plastificación.

### Ejemplo 8

15 (Comparativo)

Con el fin de confirmar el beneficio ofrecido por la poliimida de tipo 6FDA-BDAF con respecto a la poliimida de tipo 6FDA-TrMPD para la separación propileno/propano, se eligió sintetizar una película de 6FDA-TrMPD para evaluar sus rendimientos en condiciones operativas similares a las descritas en los ejemplos según la invención 1 a 6.

La síntesis del polímero de tipo 6FDA-TrMPD fue realizada de la forma siguiente:

25 Después de 2 horas a temperatura ambiente, se lleva la mezcla de NMP, diamina TrMPD y dianhídrido a 100°C.

Después de 1 hora a 100°C, se lleva la mezcla gradualmente a 200°C. A esta temperatura, se observa un aumento progresivo de la viscosidad de la mezcla. Se precipita el polímero en agua, se lava y se seca luego durante 6 horas a 30 80°C a vacío. La viscosidad inherente del polímero en NMP así obtenido es de 0,54 dl/g.

Se disuelve el material en NMP a una concentración en masa del 10% bajo el efecto de una buena agitación mecánica a temperatura ambiente. Se filtra entonces la solución límpida bajo una presión de 0,2 MPa sobre un filtro de tipo Millipore que tiene un umbral de corte de 1 µm.

35 Se hace luego una película de esta solución con ayuda de una barra con forma espiral de 300 µm sobre una placa de vidrio previamente desengrasada con acetona y secada después.

Se introduce la placa en una estufa. Se efectúa la evaporación del solvente por una elevación progresiva de la 40 temperatura hasta 200°C.

Se mantiene la temperatura final constante durante una hora. Después de enfriar, se sumerge la placa en agua, donde se observa el desprendimiento de la película. Se seca entonces la película en estufa a 50°C durante 24 45 horas.

Tras la evaporación del solvente, la película obtenida presentaba un espesor medio de 35 µm.

Se obtuvieron los rendimientos de la película obtenida según el ejemplo 8 para la separación propileno/propano en condiciones de ensayo idénticas a las descritas en el ejemplo nº 1.

50 Los rendimientos obtenidos con la película a base de 6FDA-TrMPD fabricada en las condiciones antes descritas son próximos a los de las películas a base de 6FDA-TrMPD descritas por Tanaka *et al.*, 1996.

55

60

65

# ES 2 344 761 T3

TABLA 11

*Rendimientos de la poliimida 6FDA-TrMPD (Presión de carga = 0,9 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (barrer)	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
90/10	0,8 MPa	50°C	15 barrer	6
70/30	0,8 MPa	50°C	16 barrer	6

TABLA 12

*Rendimientos de la poliimida 6FDA-TrMPD (Presión de carga = 1,7 MPa)*

Composición de la carga (% propileno; % propano)	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
Mezcla 90/10	0,8 MPa	60°C	17 barrer	5
Mezcla 70/30	0,8 MPa	60°C	18 barrer	4,5

## Ejemplo 9

(Según la invención)

Se estudiaron igualmente las membranas sintetizadas según los ejemplos 1 a 3 de la invención para separar el etileno del etano.

Se estudió una muestra de cada membrana en una celda de permeación circular con un diámetro eficaz de 5,5 cm colocada en un recinto termostático.

Se barre la cara superior de la membrana así estudiada durante 48 h con un flujo gaseoso de 10 NI/h compuesto por etileno y por etano, a una fracción molar respectiva de 90% y 10%, mientras que se barre el compartimento inferior de la membrana, en el cual se recoge el permeado, con un flujo de nitrógeno de 1 NI/h a presión atmosférica.

Se obtiene la composición de los diferentes fluidos que entran y salen de los diferentes compartimentos de la celda de permeación por cromatografía en fase gaseosa.

## ES 2 344 761 T3

Se detallan los rendimientos de las membranas sintetizadas según los ejemplos 1, 2 y 3 en la tabla nº 13.

TABLA 13

*Rendimientos de la poliimida 6FDA-BDAF (Presión de carga = 0,9 MPa; mezcla a separar constituida por un 90% molar de etileno y un 10% de etano)*

Modelo de membrana	Diferencia de presión entre las caras superior e inferior de la película	Temperatura de la película	Permeabilidad C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (barrer)	Permeabilidad C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /Permeabilidad C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> (selectividad en mezcla)
Sintetizada según el modo detallado en el ejemplo nº 1	0,8 MPa	60°C	3	3,1
Sintetizada según el modo detallado en el ejemplo nº 2	0,8 MPa	60°C	2,6	3,4
Sintetizada según el modo detallado en el ejemplo nº 3	0,8 MPa	60°C	2,3	4,2

Se ve claramente que las películas descritas según los ejemplos nº 1 a 3 ofrecen una selectividad etileno/etano significativa, conservando al mismo tiempo una permeabilidad frente al etileno importante, superior a 1 barrer. Claramente, el postratamiento térmico de este tipo de membrana conduce a un aumento de la selectividad de la membrana.

### Ejemplo 10

(Según la invención)

Se sintetizó una membrana compuesta que ofrece una selectividad olefina/parafina y que utiliza una capa selectiva según el modo descrito en la presente invención untando fibras huecas con polióxido de fenileno (PPO), producido por la sociedad Parker Filtration (Parker Hannifin SA, UCC France, Rue Albert Calmette, BP6, 41260 La Chaussée St. Victor, France), según el modo siguiente:

Se disuelve el polímero de tipo 6FDA-BDAF obtenido según el método nº 2 en DMAC a una concentración en masa del 8% bajo el efecto de una buena agitación mecánica a temperatura ambiente. Se filtra entonces la solución límpida bajo una presión de 0,2 MPa sobre un filtro de tipo Millipore que tiene un umbral de corte de 1 µm. Se remoja

## ES 2 344 761 T3

la fibra de óxido de poli-2,6-dimetil-1,4-fenileno en la solución de polímero diluido y se la extrae luego verticalmente de la solución teniendo cuidado de que se evacue el exceso de solución por gravedad.

5 Se pone a secar luego la fibra untada verticalmente en un estudio bajo atmósfera inerte según el programa térmico siguiente: 30 min. a 100°C, 2 horas a 160°C.

Muestras de fibras untadas analizadas por microscopía electrónica de barrido mostraron que la capa de poliimida selectiva para las olefinas presentaba un espesor comprendido entre 0,1 y 0,5  $\mu\text{m}$ .

10 Se engasta entonces un haz de fibras en una calandria con resina epoxi y se somete a pruebas de separación de mezcla propileno/propano en estado gaseoso en las condiciones descritas en el ejemplo n° 1. En pruebas de separación de mezclas constituidas por propileno y por propano en razones molares respectivas del 90% y del 10%, a una temperatura de 50°C y presiones por encima y por debajo de la membrana respectivamente de 0,9 y 0,1 MPa, la selectividad en mezcla de las fibras compuestas es de 6,5.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de separación por membrana que permite la separación selectiva de una olefina contenida en una mezcla de otros hidrocarburos de número de átomos de carbono próximo al de la olefina que se ha de separar, estando constituida la capa selectiva de dicha membrana por una película densa polimérica cuya estructura química contiene un grupo bisfenil-9,9-fluoreno.
- 10 2. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 1, en el cual se selecciona la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno entre el grupo constituido por los polímeros de las familias siguientes: las poli-imidas, las poliamidas, los policarbonatos, las polisulfonas, las poli(amidas imidas), las poli(éter sulfonas), los poliésteres o los copolímeros o mezclas de polímeros de estas familias.
- 15 3. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 1, en el cual la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliimidas.
- 20 4. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 1, en el cual la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las poliamidas.
- 25 5. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 1, en el cual la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de los policarbonatos.
- 30 6. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 1, en el cual la capa selectiva de la membrana polimérica que contiene el grupo bisfenil-9,9-fluoreno pertenece a la familia de las polisulfonas.
- 35 7. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poli-imida que se ha sintetizado con el dianhídrido del ácido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano.
- 40 8. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poli-imida que se ha sintetizado con el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico.
- 45 9. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poli-imida que se ha sintetizado con el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonotetracarboxílico.
- 50 10. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poli-imida que se ha sintetizado con la diamina 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno.
- 55 11. Procedimiento de separación por membrana según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poli-imida procedente de la policondensación del dianhídrido del ácido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano y de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poliimida procedente de la policondensación del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifenilte-tracarboxílico y de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno.
- 65 13. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poliimida procedente de la policondensación del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofeno-notetracarboxílico y de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)-fluoreno.
14. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poliimida procedente de la policondensación por una parte del dianhídrido del ácido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano y por otra de una mezcla de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno y de la diamina 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno.
15. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poliimida procedente de la policondensación por una parte del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y por otra de una mezcla de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno y de la diamina 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno.
16. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el polímero constitutivo de la capa selectiva de la membrana es una poliimida procedente de la policondensación por una parte del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonotetracarboxílico y por otra de una mezcla de la diamina 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno y de la diamina 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno.

## ES 2 344 761 T3

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el cual la olefina que se ha de separar de la mezcla de hidrocarburos es etileno.
- 5 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el cual la olefina que se ha de separar de la mezcla de hidrocarburos es propileno.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el cual la presión parcial de olefina es superior a 0,3 MPa.
- 10 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el cual la película constitutiva de la capa selectiva de la membrana polimérica ha sufrido un postratamiento térmico a una temperatura superior a 250°C durante al menos una hora, destinado a aumentar la selectividad de la película polimérica.
- 15 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el cual se deposita la capa selectiva en la superficie de un soporte de tipo fibra hueca a base de PPO (óxido de poli-2,6-dimetil-1,4-feni-leno).
- 20 22. Procedimiento de separación por membrana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el cual la temperatura del procedimiento está comprendida entre -60°C y 100°C y la presión de la mezcla que se ha de separar está comprendida entre 0,1 y 5 MPa.
- 25 23. Procedimiento de separación por membrana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el cual la temperatura del procedimiento está comprendida entre 30°C y 80°C y la presión de la mezcla que se ha de separar está comprendida entre 1 y 3 MPa.
- 30 24. Procedimiento de separación por membrana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el cual la temperatura del procedimiento está comprendida entre 40°C y 70°C y la presión de la mezcla que se ha de separar está comprendida entre 1 y 2 MPa.

30

35

40

45

50

55

60

65