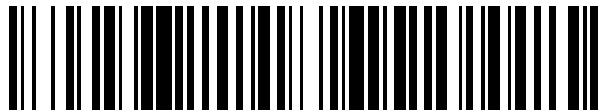


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 680**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

H01M (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015** **E 15200379 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2022** **EP 3037157**

54 Título: **Membrana de carbono, procedimiento para la fabricación de membranas de carbono y su uso**

30 Prioridad:

17.12.2014 DE 102014118892

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2022

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (50.0%)**

Hansastr. 27c

80686 München, DE y

**MUW SCREENTEC FILTER- UND
PRÄZISIONSTECHNIK AUS METALL GMBH
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**RICHTER, HANNES;
KÄMNITZ, SUSANNE;
GRÜTZNER, JÖRG;
MARTIN, DIRK y
VOIGT, INGOLF**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 928 680 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).

DESCRIPCIÓN

Membrana de carbono, procedimiento para la fabricación de membranas de carbono y su uso

5 El carbono se caracteriza por una separación de planos de capa del grafito, que se encuentra con 3,35 Å en el rango del orden de magnitud de pequeñas moléculas de gas. Es conocido que el carbono puede usarse preparado como membrana para la separación de gases.

10 Durante la pirólisis de materiales orgánicos resulta un carbono, el cual presenta solo reflejos de rayos X difusos y, por lo tanto, se denomina amorfo de rayos X. Presenta, sin embargo, pequeñas zonas periódicas, en las cuales aparecen desviaciones más o menos acentuadas de la estructura cristalina ideal, debido a lo cual se habla a menudo de carbono paracrystalino. El carbono vítreo microporoso tiene con 1,2 - 1,6 g/cm³ una densidad menor que el grafito cristalino con 2,2 g/cm³ y una distribución de tamaño de poros estrecha. Debido a la alta proporción de porosidad abierta, el carbono se adecua de forma excelente como adsorbente.

15 A través del documento WO 2012/041998 A1 se divulga la síntesis de membranas de carbono usando poliésteres. A este respecto se obtienen mediante una pirólisis de una delgada película depositada membranas con distribuciones de tamaño de poro muy estrechas y diámetros de poro promedio de < 0,45 nm. Mediante estas membranas es posible una separación selectiva por tamaño de pequeñas moléculas de gas, como H₂O, H₂, He, N₂. Se puede encontrar literatura adicional también en el documento WO 2012/041998 A1.

20 Por el documento EP 2 045 001 A1 se conoce el uso de resinas fenólicas, resinas de melamina, resinas ureicas, resinas de furano, resinas de poliimida o resinas epoxídicas, así como de polietileno, resinas basadas en celulosa, disueltas en agentes disolventes orgánicos, para la producción de membranas de carbono mediante formación de película y posterior pirólisis de la resina.

30 Como precursores (también: precursor) para la síntesis de productos de carbono isotrópicos son preferentes por regla general polímeros a base de hidrocarburos, los cuales tras la pirólisis dejan una alta proporción de carbono microcristalino y se descomponen con estabilidad de forma (véase, por ejemplo, Fitzer, E., 1980: "Thermischer Abbau von Polymeren bis zum elementaren Kohlenstoff - ein Weg zu Werkstoffen der Zukunft"; *Angewandte Chemie* 92: 375-386). Esto se cumple también para la síntesis de membranas de carbono. En el caso de revestimientos existe en este sentido la ventaja de que a través del grosor de capa del polímero precursor usado como material de partida puede ajustarse el grosor de capa de una capa de carbono obtenida tras la pirólisis. La descomposición con estabilidad de forma es deseable, por un lado, para el revestimiento de geometrías complejas de soportes, evita, por otro lado, también una fusión y una reestructuración a la forma energéticamente más ventajosa del grafito, así como la aparición de defectos (por ejemplo, de agujeros, los llamados pinholes), los cuales pueden ser provocados por escape de productos de descomposición gaseosos. Los polímeros como resina fenólica o alcohol polifurfurílico son por lo tanto evidentes para la síntesis de membranas de carbono, dado que tras la pirólisis quedan 35 % en materia o 55 % en materia del polímero como carbono (por ejemplo, Böder, H. und Fitzer, E., 1970: "Neue Formen des Kohlenstoffs"; *Naturwissenschaften*, 57: 29- 36). En correspondencia con ello se describen las síntesis de membranas de carbono de alcohol furfurílico (US 3 859 421 A) y diversos otros precursores (S.M. Saufi *et al.*, *Carbon* 42 (2014) 241-259), aunque como membranas autoportantes.

45 En el documento US 8 608 828 B2 se describe la separación de los precursores poliméricos en un soporte cerámico, el cual fue tratado previamente a una temperatura más baja que la temperatura de la pirólisis del precursor polimérico a carbono. Debido a ello se produce un ensanchamiento de poros de soporte, lo cual conduce a membranas de flujo particularmente alto.

50 El uso de carbono de diferente preparación para las más diversas tareas de separación se describe ampliamente. De este modo se usan membranas de carbono para la separación de hidrógeno de hidrocarburos, tal como se describe a modo de ejemplo en el documento US 2003/083534 A1.

55 Las membranas de carbono depositadas sobre soportes cerámicos se usan en el documento JP19960263695 para la separación de ensuciamientos en trazas, como trihalometano de soluciones polares como agua y etanol. A este respecto se usa conscientemente la hidrofobia del material para evitar una permeación de los agentes disolventes, debiendo adsorberse por el contrario el ensuciamiento en trazas en la superficie del carbono. El mismo principio se usa de acuerdo con la divulgación del documento US 2003/034295 A1 en la separación de albúmina bovina (bovine serum albumin, BSA) de agua, usándose soportes metálicos porosos para soportar la membrana de carbono.

60 Las membranas de fibra hueca de carbono, las cuales se produjeron a través de pirólisis de poli(óxido de fenileno) sulfonado a 600 °C se pudieron usar exitosamente para la separación de agua de propanol mediante pervaporación (Yoshimune, M., Mizoguchi, K., Haraya, K., 2013: "Alcohol dehydration by pervaporation using a carbon hollow fiber membrane derived from sulfonated poly(phenylene oxide)", *Journal of Membrane Science* 425: 149- 155). A este respecto pudo observarse, sin embargo, también la permeación de propanol, lo cual permite concluir poros de > 0,45 nm. Además de ello, se presumió oxígeno y, por lo tanto, centros polares en el material, lo que sugiere una adsorción preferente de agua. En el caso de las membranas se trata por lo tanto de denominadas membranas de carbono

selectivas de adsorción (adsorptive selective carbon membrane, ASCM), que se usan en una fase líquida.

Una membrana ASCM típica se describe mediante el documento US 2013/0081991 A1. Una resina fenólica equipada con particularmente muchos grupos hidrófilos se pirolizó, lo cual condujo a un carbono con una alta proporción de grupos polares. De acuerdo con lo esperado se pudo separar con una membrana de este tipo en la prueba de pervaporación agua de etanol. Selectividad y flujo pudieron aumentarse notablemente mediante una incorporación de grupos polares, como, por ejemplo, de oxígeno mediante un tratamiento con ozono posterior.

Membranas hidrófilas alternativas, como membranas compuestas con materiales de relleno hidrófilos consistentes en óxidos de metal (TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , documento DE 199 17 812 A1) o minerales naturales (montmorillonita, documento WO 2009110001 A1), tal como se usan para la humectación de los gases de combustión en celdas de combustible, permitirían, de acuerdo con lo esperado, una separación selectiva de agua de una mezcla de gases. Debido a los componentes poliméricos estas membranas compuestas (Nafion o quitosano/hidroxietilcelulosa) serían completamente inadecuadas para la separación de agua a partir de reacciones de equilibrio químicas. Para la separación de agua de moléculas gaseosas de tamaño parecido, como H_2 , CO_2 o CH_4 puede usarse una membrana consistente en varias capas dispuestas unas sobre las otras de vidrio microporoso (Haruhiko Ohya *et al.*, 1997: "Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis", *Journal of Membrane Science* 131: 237- 247). Una membrana de este tipo presenta en dependencia de la cantidad de capas un tamaño de poro medio de hasta unos pocos nm.

Con una membrana de este tipo puede separarse vapor de agua selectivamente de una mezcla de gases o de reacción. Debido a ello puede desplazarse el equilibrio de reacción de una reacción química en presencia de una mezcla de gases con contenido de agua a favor de la creación de los productos. Una membrana de este tipo es, sin embargo, debido a la cantidad de capas necesaria para un tamaño de poro en el intervalo de algunas Å, relativamente gruesa. Además de ello, al aumentar la cantidad de capas se reduce la permeancia de la membrana.

La invención se basa en el objetivo de proponer el uso de una membrana permselectiva alternativa de carbono con poros lo suficientemente pequeños, la cual permita mediante condensación de poros de agua la separación de agua de mezclas de gases a altas temperaturas y presiones, pudiendo alcanzarse una retención casi completa de todas las demás moléculas de gas.

El objetivo se consigue por medio de los objetos de las reivindicaciones independientes. Mediante las reivindicaciones dependientes se indican configuraciones ventajosas.

El objetivo se consigue mediante el uso de una membrana permselectiva para la separación de vapor de agua de mezcla de gases, siendo la membrana permselectiva una membrana de carbono de un material cuya estructura es parecida al grafito y está formada por al menos una sucesión de capas del material. A este respecto las capas del material se presentan dispuestas en planos. Entre capas adyacentes se presenta una separación media de las capas de más de 0,335 nm (3,35 Å) y menos de 0,45 nm (4,5 Å). La sucesión de las capas está turboestrómicamente desordenada.

Tal como se conoce por el documento WO 2012/041998 A1, las películas de carbono amorfas o microcristalinas tienen una alta inercia química. Presentan enlaces sp^2 y sp^3 y presentan por lo tanto propiedades, las cuales se encuentran entre aquellas de grafito y diamante. Las estructuras parecidas al grafito consisten en una sucesión de capas turboestrómicamente desordenada, en la cual microcristalitos presentes están enlazados a través de capas de grafito muy deformadas y desalineadas.

Al usarse carbono nanoporoso como material de membrana pueden alcanzarse altas permeancias con al mismo tiempo alta selectividad, dado que la permeación de gas, a diferencia de membranas poliméricas, no requiere una disolución de la matriz, sino que puede producirse mediante la difusión a través de las separaciones de plano de red (poros) del carbono.

En caso de ser las separaciones de plano de red lo suficientemente pequeñas y en caso de no encontrarse otros heteroátomos en la red, los cuales conducen a la configuración de centros polares, se produce la separación de mezclas de gas con diferentes diámetros de molécula debido a la exclusión de tamaño del tipo de moléculas más grande. Se habla entonces de membranas de carbono de cribado molecular (molecular sieve carbon membrane, MSCM). La permeación de los gases puede entenderse entonces en el caso ideal como mera difusión de gas. En caso de encontrarse, por el contrario, heteroátomos adicionales entre los planos de capa grafiticos, lo cual conduce, por un lado, a un ensanchamiento de la separación de los planos de red, y de este modo a una ampliación de los poros, y, por otro lado, a la incorporación de centros polares, se determina la permeación de gases adsorbibles, como, por ejemplo, CO_2 , mediante procesos de difusión en superficie. Se habla entonces de membranas de carbono selectivas de adsorción (adsorptive selective carbon membrane, ASCM). La separación funciona mediante adsorción selectiva y difusión en superficie de un componente en el lado de presión negativa de la membrana, donde finalmente se desorbe. En mezclas de gases adsorbibles y no adsorbibles se obstaculiza la permeación del componente no adsorbente a través de las moléculas de gas adsorbentes. Los gases no adsorbentes han de superar para la difusión a través de la membrana en primer lugar una barrera potencial. Las ASCM permiten la separación de mezclas de gases con radios

moleculares parecidos o incluso la separación de moléculas más grandes de más pequeñas. Los tamaños de poro medios se encuentran en la MSCM en el intervalo de $< 0,45$ nm. Los tamaños de poro medios son en el caso de la ASCM con $0,45 - 0,70$ nm claramente mayores.

5 Las propiedades de separación de membranas de carbono pueden ajustarse mediante selección del precursor y de las condiciones de síntesis. Otra ventaja del carbono como material de la membrana es la posibilidad de intercalar o retirar heteroátomos en la estructura de plano de red también tras la síntesis mediante tratamiento termoquímico, debido a lo cual pueden producirse a partir del mismo material de partida membranas con diferentes propiedades de permeación y separación.

10 En el caso de la MSCM con un tamaño de poro reducido de $< 0,45$ nm se encuentran únicamente pocos heteroátomos en la red, debido a lo cual no existen casi centros polares. Como resultado el material es hidrófobo, lo cual pudo comprobarse mediante determinación del ángulo de contacto al depositarse gotas de agua. En el caso de la permeación de moléculas de gas, como agua, hidrógeno, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, metano, se reducirá en correspondencia con sus diámetros de molécula en aumento la permeación. El agua presentará por lo tanto la mayor tasa de permeación. En la mezcla de agua en forma de gas con otros gases aparecerá, sin embargo, aun así, una determinada permeación de los restantes gases.

15 Una membrana permselectiva (denominada también de forma abreviada como membrana) propuesta para el uso de acuerdo con la invención presenta en su estructura únicamente pocos defectos con un tamaño de $> 0,45$ nm (de todos los poros existentes $<< 1\%$ son mayores a $0,45$ nm), debido a lo cual se encuentra una permeación 5.000 veces mayor para hidrógeno que para n-butano.

20 El material de la membrana es preferentemente al menos en sus superficies libres hidrófobo.

25 Una membrana permselectiva puede presentarse como una capa sobre un soporte cerámico poroso, debido a lo cual se da una disposición de la membrana. La membrana puede estar aplicada a este respecto mediante procedimientos conocidos sobre el soporte. El soporte puede estar, por ejemplo, revestido de un precursor de la membrana y la capa del precursor haber sido pirolizada sobre el soporte.

30 Sorprendentemente se ha descubierto que en el caso de uso de acuerdo con la invención de una MSCM en la mezcla a partir de agua en forma de gas y otros gases (mezcla de gases con contenido de agua) puede alcanzarse un bloqueo completo de los microporos mediante agua, debido a lo cual puede alcanzarse una permeación exclusiva de agua con retención completa de otros gases. Esto pudo mostrarse también a temperaturas muy altas de hasta 300 °C.

35 La membrana consiste en un material de carbono no polar hidrófobo en superficie y presenta poros en el intervalo de magnitud de tamaño de $0,335$ nm a $0,45$ nm. Por el documento WO 2012/041998A1 habría cabido esperar que en el caso de una membrana de este tipo todas las moléculas inferiores a $0,45$ nm, como, por ejemplo, CH_4 ($0,376$ nm), N_2 ($0,364$ nm), O_2 ($0,347$ nm), CO_2 ($0,33$ nm), H_2 ($0,289$ nm) y He ($0,255$ nm) permeasen también a través de la membrana. Este no es el caso.

40 Una membrana permselectiva o una disposición de la membrana sobre un soporte puede usarse de acuerdo con la invención para la separación de agua de reacciones de equilibrio químicas, en las cuales las reacciones de equilibrio se producen en presencia de una mezcla de gases con contenido de agua.

45 Un procedimiento para la producción de una membrana consiste en que un cuerpo de soporte poroso con un polímero, como poliimida, alcohol polifurfurílico, resina fenólica, polisacáridos, preferentemente, sin embargo, con un poliéster insaturado, como precursor, se reviste y a continuación, se piroliza el revestimiento a temperaturas de entre 500 °C y 1.200 °C en condiciones inertes. El carbono tiene una estructura parecida al grafito con sucesión de capas turboestráticamente desordenada, en la cual los microcristalitos, los cuales presentan un tamaño, de tal modo que son amorfos de rayos X, están enlazados mediante capas de grafito muy deformadas y desalineadas. Microcristalinidad y orientación aleatoria permiten la permeación de pequeñas moléculas de gas a través de las separaciones de planos de red del carbono en cualquier dirección espacial.

50 La separación de planos de capas es de $< 0,45$ nm, definiéndose la correspondiente separación de plano de capa como poro. La membrana de carbono muestra exclusivamente un comportamiento de separación selectivo por tamaño. Las superficies libres de la membrana de carbono son hidrófobas.

55 La membrana presenta en particular la ventaja de que, a través de ésta, a una temperatura elevada de hasta 400 °C, puede separarse agua de mezclas de gases con contenido de agua mediante condensación del agua en los poros. A este respecto los poros se vuelven impermeables para otros gases de la mezcla de gases. La membrana se caracteriza al mismo tiempo por su separación de planos de capas de $< 0,45$ nm, sus superficies libres hidrófobas, así como su capacidad de condensación de agua en sus poros anteriormente descrita.

60 Las membranas de carbono se producen mediante separación y pirólisis de un precursor polimérico, preferentemente de soluciones de poliésteres etilénicamente insaturados, sobre un soporte cerámico poroso y por pirólisis posterior en

condiciones inertes.

5 El soporte puede presentar a este respecto una estructura de capas asimétrica, en la cual la membrana está dispuesta sobre una sucesión de capas intermedias de sustratos porosos, en cuyo caso las capas intermedias individuales presentan porosidades diferentes entre sí. La porosidad puede disminuir en dirección de la membrana. Como sustratos porosos se adecuan materiales de trabajo como metales porosos, cerámicas porosas, vidrios porosos o compuestos porosos.

10 El sustrato poroso presenta preferentemente una capa de óxido cerámica mesoporosa de TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 o mezclas de ellos, que se reviste con la solución del poliéster etilénicamente insaturado u otro precursor polimérico. De manera particularmente preferente la capa de óxido cerámica mesoporosa está estructurada a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo con el documento US 8 608 828 B2 anteriormente mencionado.

15 El revestimiento del soporte poroso puede producirse mediante inmersión, rociado, procedimiento de impregnación, etc. El revestimiento puede formarse mediante una o varias capas de la solución de precursor. Preferentemente se usa un procedimiento de revestimiento por inmersión para aplicar la solución de precursor.

20 Sigue una etapa de secado a de $17\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de tiempo de varias horas. Puede seguir un endurecimiento de las capas a temperaturas de entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ para reducir la capacidad de flujo del precursor. La pirólisis del revestimiento polimérico sobre el sustrato poroso para la configuración de la membrana de carbono se lleva a cabo preferentemente en gas inerte a temperaturas en el intervalo de 500 a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferente de 650 a $750\text{ }^\circ\text{C}$. A este respecto el tiempo de mantenimiento durante la pirólisis es preferentemente de $0,5$ a 17 horas, de manera particularmente preferente de 1 a 2 horas.

25 A través de la pirólisis resulta carbono altamente poroso, cuyo tamaño de poro varía en dependencia del tipo y morfología del precursor y las condiciones de pirólisis. Las condiciones de pirólisis tienen una influencia en las propiedades de separación a lograr de la membrana de carbono obtenida. Velocidad de calentamiento, temperatura de pirólisis y duración de pirólisis son a este respecto magnitudes ajustables.

30 La membrana de carbono obtenida presenta un diámetro de poro medio de $< 0,45\text{ nm}$. Estas membranas permiten pasar únicamente moléculas con un diámetro de gas cinético más pequeño, que pueden penetrar en el sistema de poros de la membrana. A este respecto se trata en particular de helio, hidrógeno, amoníaco, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, metano. El mecanismo de la separación de estos gases se produce a este respecto no a través de un comportamiento de adsorción y separación diferente de los gases a separar, sino a través de separación selectiva por tamaño (molecular sieving). El agua representa, sin embargo, una excepción. El agua puede condensarse también a altas temperaturas de hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ en los poros de la membrana y bloquear por completo los poros contra permeación de otros gases.

40 En caso de ajustarse a través de la membrana una diferencia de presión parcial de vapor de agua, entonces se produce el transporte selectivo de agua de mezclas de gases a través de los microporos de la MSCM. A otros gases, los cuales podrían penetrar también debido a su diámetro de molécula cinético reducido en los poros, se impide debido al agua condensada la permeación a través de los poros. Debido a ello se produce la permeación exclusiva de agua con retención completa de todos los demás gases.

45 Una diferencia de presión parcial de vapor de agua se ajusta en cuanto que, por ejemplo, por un lado de la membrana, el cual está alejado de una mezcla de gases con contenido de agua (denominado en lo sucesivo también como lado de filtrado o espacio de filtrado), se presenta una concentración menor de agua que en el lado dirigido hacia la mezcla de gases con contenido de agua, de la membrana (denominado en lo sucesivo también como lado de alimentación, lado de aducto o espacio de reactor). En lugar de ello o adicionalmente en el espacio de filtrado puede haber ajustada una temperatura inferior a la del espacio de reactor.

50 La membrana se adecua para el secado de gases calientes, como pueden resultar, por ejemplo, en el caso de procesos de combustión. A este respecto puede evitarse un enfriamiento postconectado al proceso de combustión, del flujo de gas de los productos de combustión, para el fin de la condensación del agua.

55 Las membranas se adecuan en particular para la separación de agua de reacciones de equilibrio químicas, en cuyo caso resulta agua como un producto. A través de la retirada del agua puede darse lugar a un desplazamiento del equilibrio a favor de la generación de los productos.

60 Otro uso es el intercambio de agua entre dos flujos de gas, pudiendo producirse al mismo tiempo una transmisión de calor, como, por ejemplo, en la humectación y calentamiento de gases que entran en una celda de combustible de electrolito polimérico (celda de combustible PEM) con agua separada de los gases de escape húmedos y calientes de la celda de combustible de electrolito polimérico. A este respecto se da lugar a través del exceso de agua de los gases de escape y el reducido o faltante contenido de agua de los gases entrantes a una diferencia de presión parcial de vapor de agua entre un espacio de reactor, en el cual están presentes los gases de escape, y un espacio de filtrado, el cual está formado, por ejemplo, por un tubo de entrada o un espacio a ser atravesado. La membrana está dispuesta

a este respecto entre espacio de reactor y espacio de filtrado.

La invención se explica con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos de realización y dibujos. A este respecto, muestran:

- 5 La Fig. 1 una disposición de una membrana permselectiva 1 sobre un soporte 2 y una sucesión de capas intermedias 3.1, 3.2, 3.3,
- 10 La Fig. 2 un primer ejemplo de realización de un dispositivo como sección parcial esquemática de una zona de una celda de combustible de electrolito de polímero con uso de acuerdo con la invención de una membrana permselectiva 1,
- 15 La Fig. 3 un segundo ejemplo de realización de un dispositivo como sección parcial esquemática de una instalación de reactor con uso de acuerdo con la invención de una membrana permselectiva 1,
- La Fig. 4 una primera tabla con valores de permeancias determinadas en dependencia del diámetro molecular cinético de diferentes gases y
- 20 La Fig. 5 una tabla con valores de permeancias de los diferentes gases a diferentes temperaturas y presiones.

Ejemplo 1:

25 Una membrana 1 se produjo como una membrana de carbono de acuerdo con el documento WO 2012/041998 A1 anteriormente mencionado. La producción de la solución de precursor se realizó mediante reacción de un diol con al menos un ácido carboxílico insaturado dando lugar a un poliéster insaturado y mediante adición posterior de una olefina. En un matraz de dos bocas de 250 ml se pesaron 19,98 g de 1,2-propanodiol (0,25 mol + 5 % de exceso), 12,26 g de anhídrido maleico (0,125 mol) y 18,52 g de anhídrido ftálico (0,125 mol). A continuación, se añadieron 0,01 g de hidroquinona como inhibidor de polimerización para evitar procesos de polimerización o reticulación prematuros. Las materias primas pesadas se calentaron a una temperatura de reacción de 200 °C mediante baño de aceite bajo atmósfera de nitrógeno. Para el control de la formación de cadena se determinó a intervalos regulares el índice de acidez mediante titulación con solución KOH. Con un índice de acidez de aproximadamente 50 se interrumpió la reacción mediante rápido enfriamiento a 140 °C. Con la ayuda de un embudo de adición se añadieron a continuación durante intensa agitación en el intervalo de un minuto 50 g de estireno como reticulante. El estireno añadido se calentó con anterioridad a 50 °C. Para evitar una polimerización prematura de la mezcla de poliéster-estireno se enfrió la solución de resina de poliéster insaturada en baño de agua a temperatura ambiente. Tras ello se añadió a la mezcla de poliéster-estireno un 1 % de peróxido de dibenzoilo como generador de radicales libres y a continuación se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente.

40 Como soporte 2 para las membranas 1 (Fig. 1; Fig. 3) se usaron tubos de un solo canal cerámicos de α -Al₂O₃ con una longitud de 250 mm, con un diámetro interior de 7 mm y un diámetro exterior de 10 mm, los cuales tienen por el lado interior capas intermedias 3.1 hasta 3.3 con tamaño de poro decreciente. Como una tercera capa intermedia 3.3 (superior) se utilizó una capa de γ -Al₂O₃ con un tamaño de poro de 5 nm y un grosor de 1 - 2 μ m.

45 En otras realizaciones del procedimiento y de las membranas 1 pueden existir otras cantidades de capas intermedias o ninguna capa intermedia. Además de ello, los tamaños de poro promedio de capas intermedias existentes pueden ser diferentes a los indicados más arriba.

50 La capa de γ -Al₂O₃ se revistió de la solución de precursor (solución) clara, viscosa y ligeramente amarillenta mediante procedimiento de revestimiento por inmersión. Para ello se introdujo la solución en el tubo y tras un tiempo de permanencia de 1 minuto se volvió a extraer mediante bombeo. El revestimiento así obtenido se secó durante 24 h al aire y a continuación, se endureció en el armario de secado a una temperatura de 80 °C durante 12 h. Tras la reticulación del polímero dando lugar a materias termoendurecibles se descompuso el revestimiento a una temperatura de 800 °C en atmósfera de nitrógeno y argón dando lugar a carbono y se obtuvo una disposición de membrana 1 y soporte 2.

55 En la Fig. 1 se muestra de modo simplificado y no a escala un ejemplo de realización de una disposición de una membrana 1 sobre un soporte 2 de un material poroso. Entre el soporte 2 y la membrana 1 existen una primera capa intermedia 3.1 con un tamaño de poro de 0,1 a 3 μ m, una segunda capa intermedia 3.2 con un tamaño de poro de 0,01 a 0,5 μ m y una tercera capa intermedia 3.3 con un tamaño de poro de 0,3 a 20 nm. Una superficie lateral libre y mostrada en la Fig. 1 orientada hacia arriba, de la membrana 1, es el lado de reactivo 1.1, mientras que una superficie lateral mostrada en la Fig. 1 orientada hacia abajo, del soporte 2, es el lado de filtrado 2.1.

60

65 La Fig. 2 muestra de forma esquemática un primer ejemplo de realización de un dispositivo como sección parcial de una zona de una celda de combustible de electrolito polimérico (celda de combustible PEM 4) mediante el uso de acuerdo con la invención de una membrana permselectiva 1. En la zona mostrada únicamente de manera muy simplificada de la celda de combustible PEM 4 existen un espacio de reactor 6 y un espacio de filtrado 7, los cuales

están separados uno del otro por una pared de separación 8. En la pared de separación 8 existe una disposición de una membrana 1 sobre un soporte 2, a través de la cual se posibilita un paso de moléculas entre el espacio de reactor 6 y el espacio de filtrado 7. La membrana 1 está orientada con su lado de reactivo 1.1 hacia el espacio de reactor 6, mientras que el soporte 2 está orientado con su lado de filtrado 2.1 hacia el espacio de filtrado 7.

5 El gas 5.1 entrante está en su mayor parte libre de agua y presenta una temperatura de entrada. Accede a través de la conducción de medios 4.1 al espacio de filtrado 7, atraviesa el mismo y accede a continuación a otras zonas de la celda de combustible PEM 4 (no mostrado). El espacio de reactor 6 es atravesado por un gas de escape 5.2, el cual
10 tiene contenido de gas y presenta una temperatura que es mayor a la temperatura de entrada del gas 5.1 entrante. Como consecuencia de la diferencia de presión parcial de vapor de agua entre el espacio de reactor 6 y el espacio de filtrado 7 entra por el lado de reactivo 1.1 agua en la membrana 1 y se condensa en los poros de la membrana 1. La membrana 1 está entonces bloqueada para átomos y moléculas de otras sustancias y elementos, mientras que el agua puede permear a través de la membrana 1. Una proporción de agua del gas de escape 5.2 accede de este modo
15 a través de la membrana 1 y el soporte 2 al espacio de filtrado 7 y es absorbida por el gas 5.1 entrante. Al mismo tiempo se traslada al gas 5.1 entrante la cantidad de calor que tiene el agua permeada en comparación con la temperatura de entrada del gas 5.1 entrante como exceso. La proporción no permeante del gas de escape 5.2 se evacua a través de una conducción de medios 4.2 del espacio de reactor 6.

20 En la Fig. 3 se representa esquemáticamente un segundo ejemplo de realización de un dispositivo como sección parcial de una instalación de reactor con uso de acuerdo con la invención de una membrana permselectiva 1. Un espacio interior 9.1 está rodeado por una carcasa 9, la cual funciona al mismo tiempo como espacio de filtrado 7. En el espacio interior 9.1 penetra un cuerpo hueco 10 configurado como tubo. Un extremo del cuerpo hueco 10, que sobresale de la carcasa 9, está configurado como una abertura, la cual sirve como conducción de medios 4.1 para la introducción de una mezcla de gases con contenido de agua como gas 5.1 entrante en el cuerpo hueco 10. Un extremo
25 dispuesto en el espacio interior 9.1, del cuerpo hueco 10, está configurado como segunda abertura y cerrado por una disposición de una membrana 1 sobre un soporte 2. La segunda abertura sirve como conducción de evacuación de medios 4.2 para la evacuación del gas de escape 5.2 del espacio de reactor 6. A este respecto el lado de reactivo 1.1 está orientado hacia el interior del cuerpo hueco 10 que representa el espacio de reactor 6. El lado de filtrado 2.1 presenta un espacio de filtrado 7. La disposición de membrana 1 y soporte 2 está cerrada de forma estanca a los
30 gases en dirección hacia una pared interior 10.1 del cuerpo hueco 10, de modo que átomos y moléculas del espacio de reactor 6 pueden acceder solo a través de la disposición de membrana 1 y soporte 2 al espacio de filtrado 7.

El espacio de filtrado 7 está conectado a través de una conducción de gas 13 con una trampa fría 14, en la cual puede introducirse de forma regulada filtrado del espacio de filtrado 7. El espacio de filtrado 7 está conectado con una bomba
35 de vacío 11, la cual sirve para una reducción de la presión en el espacio interior 9.1 con respecto a una presión en el cuerpo hueco 10. Existen además de ello un dispositivo de ajuste de presión 15 y un dispositivo de ajuste de temperatura 16, mediante los cuales pueden ajustarse en el espacio interior 9.1 de la carcasa 9 y en el cuerpo hueco 10 condiciones de presión y temperaturas (conexiones mostradas solo a modo de indicación).

40 Bomba de vacío 11, dispositivo de ajuste de presión 15 y un dispositivo de ajuste de temperatura 16 están conectados mediante técnica de señales con una unidad de control 12. En otras realizaciones del dispositivo pueden controlarse mediante la unidad de control 12 adicionalmente una cantidad de flujo a través de la conducción de gas 13 y/o los parámetros de funcionamiento de la trampa fría 14, por ejemplo, su temperatura, suministro y evacuación de agente
45 de enfriamiento, cantidad de flujo del filtrado.

En otra realización del dispositivo el cuerpo hueco 10 puede estar configurado al menos a través de sus secciones que entran en el espacio interior 9.1 / espacio de filtrado 7 como soporte 2 y portar una membrana 1. Mediante una configuración de este tipo se logra una superficie de paso grande entre espacio de reactor 6 y espacio de filtrado 7
50 (véase ejemplo 4).

Para la explicación de los siguientes ejemplos se hace referencia dado el caso a una o varias de las figuras 1 a 5.

Ejemplo 2:

55 Se produce una membrana 1 de acuerdo con el ejemplo 1 (Fig. 1), se usa, sin embargo, como soporte 2 un disco plano poroso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un grosor de 2 mm y un diámetro de 18 mm, que tiene por el lado superior capas intermedias 3.1 hasta 3.3 con tamaño de poro decreciente. La tercera capa intermedia 3.3 (superior) mostrada más arriba es una capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un tamaño de poro de 5 nm y un grosor de 1 - 2 μm . El revestimiento del soporte 2 se produce mediante la inmersión de la superficie de soporte en la solución de precursor durante un minuto. A
60 continuación, se produce un centrifugado a 500 rpm durante un minuto. El secado y la pirólisis se llevan a cabo de forma análoga a como en el ejemplo 1. Se obtiene una disposición de membrana 1 y soporte 2 con capas intermedias 3.1 a 3.3.

Ejemplo 3:

65 Una disposición producida de acuerdo con el ejemplo 2 de una membrana 1 sobre un soporte 2 plano se dispone

horizontalmente en un aparato de medición adecuado, como el Contact Angle System OCA20 de dataphysics. Con una cánula se deposita una gota de agua con un volumen de unos pocos microlitros sobre el lado de reactivo 1.1 de la membrana 1. A través de una cámara dispuesta lateralmente se determina mediante el uso de un software de evaluación integrado en el aparato el ángulo de humectación de la gota de agua sobre la capa de carbono. Se disponen cinco gotas de agua sobre la membrana 1 y se mide en cada gota de agua el ángulo de humectación por dos lados. A continuación, se calcula el valor medio. A este respecto se determinó para la membrana estudiada un ángulo de humectación medio de 94°. El material de carbono presenta como consecuencia superficies hidrófobas.

Ejemplo 4:

Una membrana 1 producida de acuerdo con el ejemplo 1 se monta en una carcasa 9 de acero fino (Fig. 3), debido a lo cual se posibilita mediante juntas tóricas poliméricas (no mostrado) una separación espacial entre lado interior y exterior de cuerpo hueco. El lado interior de cuerpo hueco se solicita con un gas 5.1 (lado de alimentación, lado de reactivo 1.1, espacio de reactor 6). La presión absoluta es a este respecto de 1 bar, la temperatura es 70 °C. El lado exterior de cuerpo hueco (lado de filtrado 2.1) se evacua con una bomba de vacío 11 configurada como bomba de vacío de válvula rotativa. Al alcanzarse una presión de < 10 milibares en el espacio de filtrado 7 se separa mediante cierre de una válvula la bomba de vacío 11 del espacio de filtrado 7. Mediante la posterior permeación del gas desde el lado de reacción 1.1 a través de los poros de la membrana 1 hacia el lado de filtrado 2.1 al espacio de filtrado 7 se produce un aumento de presión en el espacio de filtrado 7 por lo demás cerrado. A partir del aumento de presión pueden determinarse el flujo de gas por unidad de tiempo, la superficie de membrana y la presión diferencial (permeancia). Tras la medición se establece de nuevo la conexión con la bomba de vacío 11 y al alcanzarse una presión de < 10 milibares en el espacio de filtrado 7 se lleva a cabo una nueva medición. Para un gas se llevan a cabo al menos tres mediciones y se forma el valor medio. Las mediciones se repiten con diferentes gases (véanse las Figs. 4 y 5, así como ejemplos 5 a 11).

Para una membrana 1 sintetizada de acuerdo con el ejemplo 1, se determinaron los resultados indicados a modo de tabla en la Fig. 4. A este respecto se indican los gases usados por el lado de reactivo 1.1 hidrógeno molecular, dióxido de carbono molecular, oxígeno molecular, metano, hidrocarburos (alcanos) de la fórmula total C_3H_8 y C_4H_{10} , así como hexafluoruro de azufre. Para estos gases se indica respectivamente el diámetro de gas cinético. La permeancia determinada se desprende de la última línea.

Puede observarse un descenso continuo de las permeancias con diámetro molecular cinético en aumento, de 0,29 nm (H_2) a 0,43 nm (C_3H_8). A este respecto se trata de la permeación selectiva por tamaño por las separaciones de planos de red del carbono. Para moléculas con un diámetro molecular cinético de $\geq 0,43$ nm puede observarse ya únicamente un descenso muy reducido de la permeación. A este respecto se trata de una permeación como consecuencia de defectos de membrana presentes. A partir de las mediciones puede concluirse una proporción de defectos muy reducida en la membrana 1. La separación de planos de red en el carbono es de $0,38 \text{ nm} < d < 0,43 \text{ nm}$. No se observan permeancias elevadas para moléculas polares como CO_2 . Se trata de una membrana de tamizado molecular 1 (MCSM).

Ejemplo 5:

Una membrana 1 producida de acuerdo con el ejemplo 1 se monta en un dispositivo según el ejemplo 4. La pared interior 10.1 del cuerpo hueco 10 configurado como tubo se solicita con una mezcla en forma de gas a partir de 0,5 N_2 / 0,5 H_2O (= gas 5.1 entrante, reactivos) a una temperatura de 200 °C. La presión absoluta ($p_{\text{alimentación}}$) es de 11 bares, el flujo volumétrico es de 100 Nl/h. El lado exterior del cuerpo hueco 10 se encuentra bajo presión atmosférica ($p_{\text{filtrado}} = 1 \text{ bar absoluto}$). El flujo de gas que se aleja del lado exterior del cuerpo hueco 10 del espacio de filtrado 7 (= gas de escape 5.2) se conduce a través de una trampa fría 14, cuya temperatura es de -25 °C. El flujo de gas de escape 5.2 enfriado que abandona la trampa fría 14 atraviesa un burbujeador (no mostrado).

Al inicio del experimento se observa un flujo de gas reducido de 20 Nml/min a través del burbujeador. Tras unos pocos minutos puede observarse una caída del flujo de gas a 0 Nml/min. Al mismo tiempo pueden observarse la condensación y enfriamiento de agua en la trampa fría 14. El flujo de agua a través de la membrana 1 es de aproximadamente $5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. A través de los poros de la membrana 1 permea exclusivamente agua. El nitrógeno es retenido por la membrana 1 por completo.

Ejemplo 6:

Se selecciona la estructura idéntica y el modo de proceder idéntico al ejemplo 5. Manteniéndose todos los parámetros se eleva la temperatura gradualmente a 300 °C. Se observa aun así exclusivamente la permeación de agua a través de la membrana 1.

Ejemplo 7:

Se selecciona la estructura idéntica y el modo de proceder idéntico al ejemplo 5. Manteniéndose todos los parámetros se reduce la presión ($p_{\text{alimentación}}$) en el espacio de reactor 6 gradualmente a 4 bares. Además de la permeación de

agua se observa también la mínima permeación de nitrógeno con un flujo de $0,025 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. El agua ya no bloquea todos los poros. Defectos de membrana individuales quedan libres de agua, debido a lo cual se posibilita también un transporte de nitrógeno.

5 Ejemplo 8:

Se selecciona la estructura idéntica y el modo de proceder idéntico al ejemplo 5. Al espacio de reacción 6 se suministra una mezcla en forma de gas a partir de $0,5 \text{ H}_2 / 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Además de la permeación de agua se observa solo una mínima permeación de hidrógeno molecular con un flujo de $0,055 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Defectos de membrana individuales quedan libres de agua, debido a lo cual se posibilita también un transporte de hidrógeno.

Ejemplo 9:

Se selecciona la estructura idéntica y el modo de proceder idéntico al ejemplo 5. Al espacio de reacción 6 se suministra una mezcla en forma de gas a partir de $0,5 \text{ CO}_2 / 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Además de la permeación de agua se observa solo una mínima permeación de dióxido de carbono molecular con un flujo de $0,03 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Defectos de membrana individuales quedan libres de agua, debido a lo cual se posibilita también un transporte de dióxido de carbono.

Ejemplo 10:

Se selecciona la estructura idéntica y el modo de proceder idéntico al ejemplo 5. Al espacio de reacción 6 se suministra una mezcla en forma de gas a partir de $0,5 \text{ CH}_4 / 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Se observa exclusivamente la permeación de agua. Al aumentar la temperatura a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa igualmente solo la permeación de agua. El metano es retenido por la membrana 1 por completo

Ejemplo 11:

Se selecciona la estructura idéntica y el modo de proceder idéntico al ejemplo 5. Al espacio de reacción 6 se suministra una mezcla en forma de gas a partir de $0,3 \text{ H}_2 / 0,2 \text{ CO}_2 / 0,2 \text{ CH}_4$ y $0,3 \text{ H}_2\text{O}$. Además de la permeación de agua se observa ahora solo una mínima permeación de hidrógeno y dióxido de carbono. Defectos de membrana individuales quedan libres de agua, debido a lo cual se posibilita también un transporte de hidrógeno y dióxido de carbono.

Los resultados de las pruebas de acuerdo con los ejemplos 5, 6, 8 a 11 se resumen en la tabla de la Fig. 5.

35 Ejemplo 12:

Se produjo una membrana 1 usando resina fenólica. Se usaron dos polvos de resina fenólica (FB8001; FERS y 0235DP; HEXION). El primer polvo de resina fenólica FB8001 presentaba de acuerdo con indicaciones de fabricante un porcentaje de hexamina de 8,9 % y una masa molar promedio de la novolaca de 2625 g/mol. El segundo polvo de resina fenólica 0235DP presentaba una masa molar promedio de la novolaca de 900 g/mol. La optimización de la química de precursor condujo a una mezcla consistente en respectivamente 7,5 g del primer y del segundo polvo de resina fenólica, que se disolvieron en primer lugar en respectivamente 22,5 g de metanol. A continuación, se añadieron a una mezcla del primer y del segundo polvo de resina fenólica disueltos 20 g de 1-metil-2-pirrolidona ($\geq 99,5 \%$). Como consecuencia del uso de la reacción resultante se obtuvo a partir de los polvos de resina fenólica disueltos una solución polimérica marrón dorado como precursor de resina fenólica.

Los precursores de resina fenólica producidos se aplicaron sobre membranas de soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en geometría de tubo de un canal, tal como se describe en relación con el ejemplo 1. El revestimiento de la pared interior 10.1 de los tubos de un solo canal de Al_2O_3 se produjo mediante revestimiento por inmersión durante un minuto. Las capas de resina fenólica en primer lugar se secaron al aire y más tarde se reticularon por completo a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. La descomposición del polímero dando lugar a carbono se produjo mediante pirólisis en atmósfera de nitrógeno/argón a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los ejemplos de realización y ejemplos anteriormente mencionados mediante el uso de una membrana permselectiva 1 de acuerdo con la invención pueden combinarse libremente entre sí en el marco de la invención.

Lista de referencias

- 1 Membrana
- 1.1 Lado reactivo
- 2 Soporte
- 2.1 Lado de filtrado
- 3.1 Primera capa intermedia
- 3.2 Segunda capa intermedia
- 3.3 Tercera capa intermedia

- 4 Celda de combustible PEM
- 4.1 Conducción de entrada de medios
- 4.2 Conducción de evacuación de medios
- 5.1 Gas entrante
- 5.2 Gas de escape
- 6 Espacio de reactor
- 7 Espacio de filtrado
- 8 Pared de separación
- 9 Carcasa
- 9.1 Espacio interior
- 10 Cuerpo hueco
- 10.1 Pared interior (del cuerpo hueco 10)
- 11 Bomba de vacío
- 12 Unidad de control
- 13 Conducción de gas
- 14 Trampa fría
- 15 Dispositivo de ajuste de presión
- 16 Dispositivo de ajuste de temperatura

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una membrana permselectiva (1), que es una membrana de carbono a partir de un material cuya estructura está formada de manera parecida al grafito y por al menos una sucesión de capas del material, estando presentes las capas dispuestas en planos, existiendo entre capas adyacentes una separación media de las capas de más de 0,335 nm (3,35 Å) y menos de 0,45 nm (4,5 Å) y estando la sucesión de las capas turboestráticamente desordenada y siendo el material al menos en sus superficies libres hidrófobo, para la separación de agua de reacciones de equilibrio químicas, en las cuales las reacciones de equilibrio se producen en presencia de una mezcla de gases que contienen agua.
- 10 2. Uso de una membrana permselectiva (1), que es una membrana de carbono a partir de un material cuya estructura está formada de manera parecida al grafito y por al menos una sucesión de capas del material, estando presentes las capas dispuestas en planos, existiendo entre capas adyacentes una separación media de las capas de más de 0,335 nm (3,35 Å) y menos de 0,45 nm (4,5 Å) y estando la sucesión de las capas turboestráticamente desordenada y siendo el material al menos en sus superficies libres hidrófobo, para el intercambio de agua entre dos flujos de gas.
- 15 3. Uso de una membrana permselectiva (1), que es una membrana de carbono a partir de un material cuya estructura está formada de manera parecida al grafito y por al menos una sucesión de capas del material, estando presentes las capas dispuestas en planos, existiendo entre capas adyacentes una separación media de las capas de más de 0,335 nm (3,35 Å) y menos de 0,45 nm (4,5 Å) y estando la sucesión de capas turboestráticamente desordenada y siendo el material al menos en sus superficies libres hidrófobo, para humectar y calentar gases (5.1) que entran en una celda de combustible PEM (4) con agua separada de gases de escape (5.2) húmedos y calientes de la celda de combustible PEM (4).
- 20 4. Uso de una membrana permselectiva (1) según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el material está dispuesto a modo de una capa sobre un soporte cerámico poroso (2).
- 25

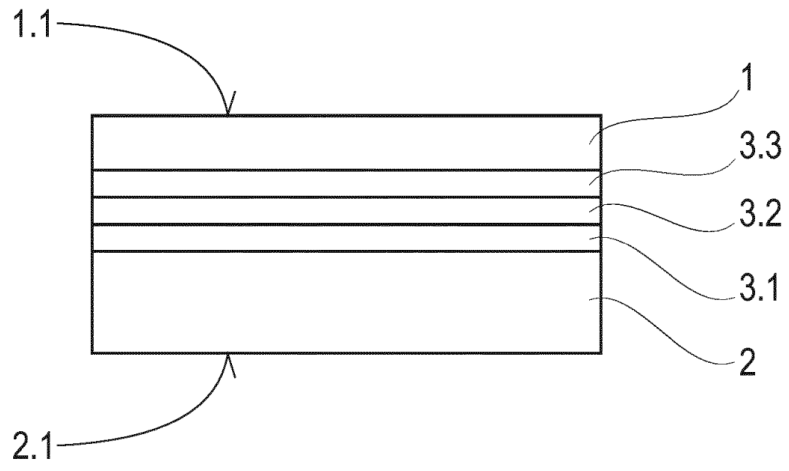


Fig. 1

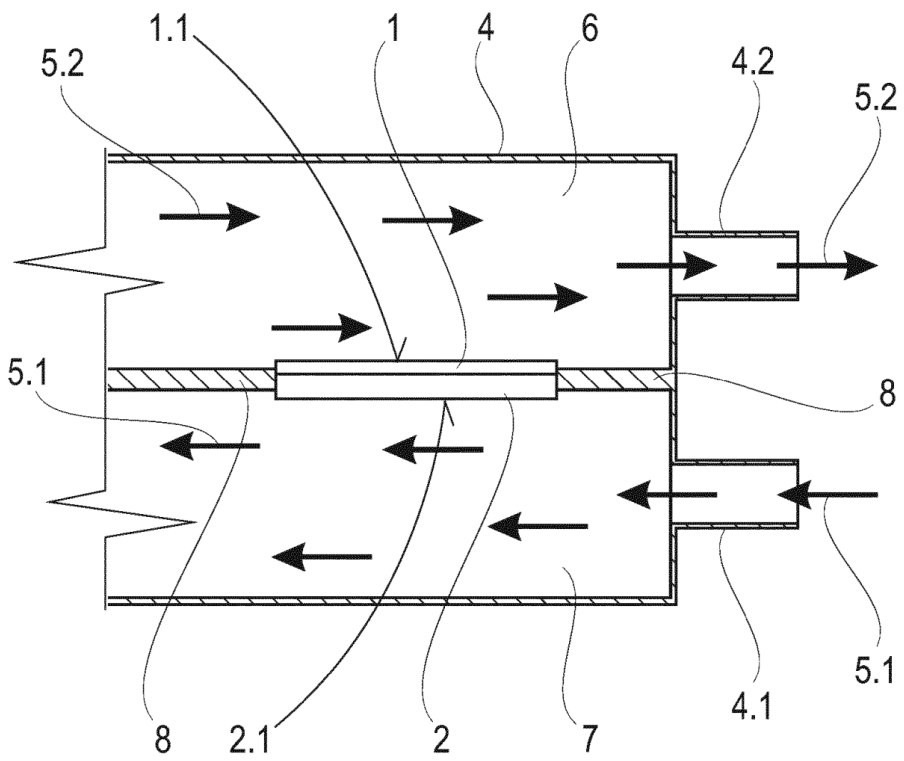


Fig. 2

Gas	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	SF ₄
Diámetro molecular cinético [nm]	0,29	0,33	0,35	0,36	0,38	0,43	0,47	0,51
Permeancia [l / (m ² h bar)]	2767,0	779,8	155,6	37,8	15,5	0,4	0,3	0,1

Fig. 4

T [C°]	p _{alimentación} [bar]	p _{filtrado} [bar]	g	P _{H₂O} [m ³ /m ² h bar]	P _g [m ³ /m ² h bar]
150-280	8-11	1	N ₂	6	0,00
200	11	1	H ₂	8	0,055
250	11	1	CH ₄	6	0,00
200	11	1	CO ₂	6	0,030

Fig. 5