



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0916208-9 B1



(22) Data do Depósito: 14/07/2009

(45) Data de Concessão: 02/07/2019

(54) Título: MEMBRANA HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA MICROPOROSA BASEADA EM SÍLICA, MEMBRANA COMPÓSITA, E, USO DE UMA MEMBRANA

(51) Int.Cl.: B01D 71/02; B01D 71/70; B01D 69/14; C08G 77/50; C08L 83/14; (...).

(30) Prioridade Unionista: 14/07/2008 EP 08160320.1.

(73) Titular(es): STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND.

(72) Inventor(es): ROB KREITER; HESSEL LENNART CASTRICUM; JAAP FERDINAND VENTE; JOHAN EVERT TEN ELSHOF; MARIA DIRKJE ANNA RIETKERK; HENK MARTIN VAN VEEN.

(86) Pedido PCT: PCT NL2009050432 de 14/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/008283 de 21/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/01/2011

(57) Resumo: MEMBRANA HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA MICROPOROSA BASEADA EM SÍLICA, MEMBRANA COMPÓSITA, E, USO DE UMA MEMBRANA Uma membrana híbrida orgânica-inorgânica microporosa baseada na sílica da invenção possui um diâmetro médio de poro de menos do que 0,6 nm, e compreende componentes de organossilano de ligação com ponte da fórmula $=0,5Si-CHR-Si0,5=$ ou $=0,5Si-CH(CH_3)-Si0,5=$. A membrana pode ser usada na separação de hidrogênio das misturas compreendendo hidrogênio e $Cl-4$, CO_2 , CO , N_2 e outros mais, e na separação de água dos alcoóis tendo de 1 a 3 átomos de carbono, opcionalmente na presença de um ácido inorgânico ou orgânico.

“MEMBRANA HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA MICROPOROSA BASEADA EM SÍLICA, MEMBRANA COMPÓSITA, E, USO DE UMA MEMBRANA”

A invenção se refere a uma membrana híbrida orgânica-inorgânica microporosa tendo tamanhos de poros abaixo de 0,6 nm, adequada para separações de gases e líquidos e a um processo para produzir uma tal membrana.

Fundamentos

Alcoóis inferiores, tais como metanol, etanol e propanol, são cada vez mais aplicados como combustíveis sustentáveis para transporte. A produção destes alcoóis propõe novos desafios de separação. Como um exemplo, a produção de etanol em reações de fermentação resulta em concentrações de 5 a 15 % de etanol em uma mistura aquosa. A remoção seletiva do etanol a partir desta mistura de fermentação é difícil, devido à presença de componentes ácidos e agentes de incrustação tais como levedura e componentes moleculares elevados da bio-carga de alimentação. A destilação de tais misturas resulta em misturas de etanol/água que ainda contêm pelo menos 4 % de água, devido ao azeótropo de etanol/água. As misturas de água/álcool de relações variáveis, por exemplo, contendo de 1 a 15 % de água, podem ser purificadas usando membranas seletivas de água.

As membranas de sílica pura microporosa do estado da técnica têm mostrado boas propriedades de separação nas separações tanto de gases quanto de líquidos, mas sofrem de hidrólise devido à forte interação com a água adsorvida em temperaturas de operação relevantes (95 °C e acima). Isso levou à rápida degradação da estrutura microporosa e à perda de seletividade. De Vos et al., 1999; EP-A 1089806) desenvolveram membranas de sílica hidrofóbicas (também referidas como membranas de sílica submetidas a metila) para a separação de gases e líquidos e propuseram um método para a redução da interação de molécula de água mediante a incorporação de um

precursor contendo grupos de metila hidrofóbicos. As membranas de sílica submetidas a metila foram ainda estudadas com relação à desidratação pela pervaporação de solventes orgânicos por Campaniello et al. 2004. Eles observaram que a perda da seletividade de água pode ser retardada mediante o aumento do teor de metila (hidrofobicidade) das membranas. Usando essa abordagem, foi possível atingir um desempenho satisfatório até temperaturas de 95 °C. No entanto, estas membranas não são estáveis a altas temperaturas, as quais são necessárias para separar a água de forma eficiente de solventes orgânicos. Como um resultado, a seletividade observada diminui, levando a falhas dentro de algumas semanas em temperaturas acima de 95 °C.

Trabalhos recentes sobre membranas de zeólito NaA e NaY mostraram que os fatores de separação que variam de 1 a 100 podem ser alcançados com fluxos de água aceitáveis (Ahn, 2006). No entanto, a estabilidade a longo prazo de membranas de zeólito sob estas condições, não foi demonstrada. Em contrapartida, foi mostrado por Li et al. 2006, que várias membranas de zeólito tais como MOR e MFI não apresentam um desempenho estável quando submetidas às condições hidrotermais. Além do fluxo limitado, reduções significativas dos fluxos foram observadas em um período de 50 dias. Além disso, é bem conhecido que a faixa de pH em que as membranas de zeólito podem ser aplicadas é limitada, por causa da degradação hidrolítica (Caro J., 2005). Tais membranas de zeólito, portanto, não são adequadas para a separação de água das misturas de álcool/água contendo componentes ácidos.

Investigações mais recentes têm mostrado que as membranas de sílica híbridas orgânicas-inorgânicas microporosas baseadas em misturas dos precursores 1,2-bis(trietoxissilil)etano (BTESE) e metiltrietoxissilano (MTES) são adequadas para a separação de água de vários solventes orgânicos, incluindo n-butanol (Castricum et al., Chem. Commun. 2008, 1103-1105; J. Mater. Chem. 2008, 18, 1-10, Sah et al, WO 2007/081212). A

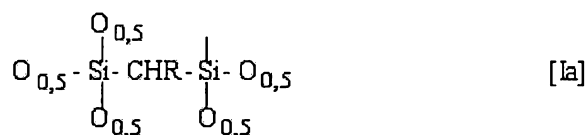
estabilidade a longo prazo destas membranas foi sem precedentes na literatura. A existência da membrana de até pelo menos dois anos foi demonstrada em uma temperatura operacional de 150 °C. No entanto, investigações subseqüentes mostraram que os fatores de separação das membranas baseadas em misturas de BTESE/MTES na desidratação de metanol, etanol e propanol foram decepcionantes (vide infra).

Descrição da invenção

Observou-se que uma membrana híbrida orgânica-inorgânica microporosa à base de sílica com um diâmetro de poro médio de 0,1 a 0,6 nm, que é hidrotermicamente estável em vários meios até pelo menos 200 °C, pode ser produzida usando o processamento sol-gel de silanos ligados com ponte de cadeia curta e é adequada para a separação de gases e a remoção de água e outros pequenos compostos moleculares de uma faixa de compostos orgânicos, incluindo alcoóis de baixo peso molecular. Além disso, observou-se que para a formação de diâmetros de poros adequados, padrões e a introdução de precursores de não ligação com ponte não são necessários e indesejados. As membranas da invenção compreendem componentes de organo-silano de ligação com ponte da fórmula:



que também podem ser representados com a fórmula:



em que R = H ou CH₃, preferivelmente H, e o número 1,5 na fórmula [I] significa em que cada átomo de Si, em média, cerca de 1,5 átomos de oxigênio está presente. Na fórmula [Ia], o símbolo O_{0,5} significa que o átomo de oxigênio também é ligado a um outro átomo de silício. Assim, em média, cada átomo de silício está conectado a um grupo de metileno (ou etilideno) e a três átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio está conectado a dois

átomos de silício no volume do material. Em outras palavras, em cada três ligações Si-O-Si, existe cerca de uma ligação Si-CHR-Si presente no material da membrana da invenção. Portanto, a fórmula química bruta do silano da membrana da invenção é $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{CDH})]_n$ ou, de preferência, $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{CH}_2)]_n$.

5 Como pequenos desvios das relações precisas não diminuem significativamente as propriedades das membranas, a fórmula bruta deve ser entendida como a fórmula proporcional $\text{SiO}_{1,3-1,7}\text{C}_{0,3-0,7}\text{H}_{0,6-1,4}$ (ou $\text{SiO}_{1,3-1,7}\text{C}_{0,6-1,4}\text{H}_{1,2-2,8}$) ou preferivelmente $\text{SiO}_{1,4-1,6}\text{C}_{0,4-0,6}\text{H}_{0,8-1,2}$.

As membranas ou camadas de membrana de separação molecular da invenção são de um material amorfo com uma disposição desordenada (como emitente a partir de uma disposição periódica) de microporos com um tamanho de poros abaixo de 1,0 nm, especialmente abaixo de 0,8 nm e particularmente centrado entre 2 e 6 Å, especialmente entre 3 e 6. Nesta descrição os tamanhos de poros são definidos como o tamanho médio de poros obtidos a partir de uma distribuição de tamanho de poro Kelvin como medida pela permoporometria. Como uma vantagem da invenção, as membranas possuem uma distribuição de tamanho de poro limitada, em particular, a distribuição de tamanho de poro, determinada conforme descrito abaixo, é tal que os tamanhos de poros de mais do que 125
20 % do tamanho médio dos poros são responsáveis por menos do que 20 %, ou até por menos de 10 % da permeância total. Em uma forma de realização particular, a permeância através destas membranas através dos poros maiores do que 1,0 nm é menor do que 10 % da permeância total, mais em particular a permeância através dos poros tendo um tamanho de poro de mais do que 0,8
25 nm é menor do que 10 % da permeância total. O tamanho de poro Kelvin e a distribuição de tamanho de poro Kelvin são determinados pela permoporometria, isto é, a permeabilidade de gás de vapor gasoso (adsorção/condensação) é medida como uma função da pressão relativa do vapor. Desta forma progressiva o bloqueio dos poros pelo vapor de adsorção é

seguido. Isso pode estar relacionado a um tamanho de poro, assumindo poros cilíndricos, mediante o recálculo da pressão relativa do vapor em uma escala de tamanho através do uso da equação de Kelvin:

$$d_k = -4\gamma V_m / RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right),$$

onde d_k é o diâmetro de poro, γ a tensão superficial, V_m o volume molar, R a constante de gás, T a temperatura, p a pressão de vapor (parcial) e p_0 a pressão de vapor saturado. Como o tamanho médio de poro foi tomado o tamanho de poro em que metade da permeabilidade inicial sob condições secas foi bloqueada pelo vapor. A água foi utilizada como um vapor de adsorção/condensação e He como o gás não adsorvente semelhante, por exemplo, a Tsuru, 2001, ou Huang, 1996, ou Deckman (pedido de patente US 2003/0005750).

A porosidade das membranas é tipicamente abaixo de 45 %, por exemplo, entre 10 e 40 %, o que também é indicativo de uma disposição desordenada, visto que as disposições ordenadas (cristais) geralmente possuem porosidades acima de 50 %.

As membranas (ou camadas de membrana microporosa) podem ter uma espessura, por exemplo, entre 20 e 2000 nm, e são preferivelmente sustentadas, por exemplo, em uma camada de cerâmica mesoporosa (diâmetro entre 2,0 e 50 nm) que foi preferivelmente depositada sobre um suporte macroporoso (diâmetro de poro maior do que 50 nm). Esta camada mesoporosa pode compreender materiais tais como gama-alumina, titânia, zircônia, e sílica híbrida orgânica-inorgânica e misturas destes. O suporte macroporoso pode ser um material cerâmico tal como alfa-alumina, ou um material metálico tal como o aço inoxidável.

O limite superior de temperatura de estabilidade hidrotérmica das membranas microporosas da invenção em misturas de álcool/água é de pelo menos 200 °C. Como uma medida de estabilidade hidrotérmica, elas apresentam um desempenho de separação estável na desidratação de butanol a

150 °C, isto é, seu desempenho de separação na desidratação utilizando pervaporação de n-butanol contendo de 1 a 10 % em peso de água não altera em mais do que 0,03 %/dia entre 50 e 230 dias de operação a 150 °C.

Observou-se ser importante que a hidrólise seja realizada na ausência substancial de surfactantes tais como sais de alquil amônio de cadeia longa (catiônicos) ou óxidos de alquilenos de copolímero de bloco ou óxidos de polialquilenos de cadeia longa (não-iônicos) ou alceno-sulfonatos de cadeia longa (aniônicos) e outros mais. Tais surfactantes devem, portanto, preferivelmente, não apresentar um nível acima de 0,1 % (p/p) da mistura de reação, mais preferivelmente abaixo de 100 ppm ou melhor ser completamente ausentes.

As membranas de acordo com a invenção podem ser usadas para separar as moléculas relativamente pequenas tais como NH_3 , H_2O , He, H_2 , CO_2 , CO, CH_3OH , das moléculas maiores na fase líquida ou gasosa. No entanto, as membranas da invenção são notavelmente adequadas para a separação de moléculas muito pequenas tais como H_2 e He das moléculas tendo pelo menos um átomo da segunda série ou mais elevado do sistema periódico. Por exemplo, as membranas podem ser usadas para separar o hidrogênio de um ou mais componentes CH_4 , CO_2 , CO, N_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_3F , CH_2F_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e compostos relacionados ou outros componentes de traço e suas respectivas misturas de múltiplos componentes.

Por outro lado, as membranas da invenção são muito adequadas para a separação de pequenas moléculas tais como H_2O a partir de moléculas tendo pelo menos dois átomos da segunda série (Li-F) ou superior (Na-Cl, etc.) do sistema periódica. Exemplos específicos incluem, mas não são limitados a estes, a separação de moléculas de água a partir de pequenas moléculas orgânicas tais como hidrocarbonetos $\text{C}_1\text{-C}_6$, hidrocarbonetos halogenados, especialmente fluorados, éteres (especialmente éter dimetílico, aldeídos (por exemplo, acetaldeído), cetonas (acetona, metil etil cetona),

ácidos orgânicos (ácido fórmico, acético, propiônico, acrílico, ou superior, tal como ácido benzóico ou tereftálico), amidas (dimetil formamida, dimetil acetamida e N-metilpirrolidona), aromáticos (fenol, tolueno) e alcoóis. Mais especificamente, as membranas de acordo com a invenção podem ser usadas para a remoção de água do metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, propanodiol e butanodiol. Especialmente preferível é a separação de água dos processos de produção de bioetanol. Observou-se que a separação da água destes alcoóis inferiores é altamente eficaz, mesmo na presença de ácidos inorgânicos tais como ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido glutâmico, ácido succínico, ácido levulínico, ácido propanóico, ácido butanóico e homólogos mais longos, e ácido metano-sulfônico. A concentração de tais ácidos em misturas de álcool-água a serem separados é preferivelmente entre 0,01 e 1 % em peso, mais preferivelmente entre 0,025 e 5 % em peso, o mais preferível entre 0,05 e 0,25 % em peso, com base no peso da mistura. As membranas também adequadas podem ser usadas para a desidratação dos processos de esterificação.

As membranas da invenção preferivelmente possuem um fator de separação para uma mistura 95:5 de água/álcool de pelo menos 10, preferivelmente pelo menos 15 para água/metanol e/ou pelo menos 150, preferivelmente pelo menos 250 para água/etanol em uma temperatura de 5 °C abaixo do ponto de ebulição da mistura, sob pressão atmosférica. Nestas separações, o fator de separação, α , é definido como:

$$\alpha = \frac{Y_w/Y_a}{X_w/X_a} \quad (1)$$

onde Y e X são as frações de peso da água (w) e álcool (a) em soluções permeação e alimentação, respectivamente.

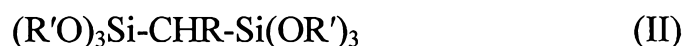
As membranas podem ser combinadas em múltiplas unidades e incorporadas nas instalações a jusante dos processos de produção, por exemplo, produção de biodiesel, outros processos de produção ou recuperação

de álcool, refinaria de óleo, processos de esterificação, etc. em uma maneira conhecida per se para as membranas de separação.

As membranas podem ser produzidas essencialmente pelo método descrito na WO 2007/081212 e Castricum et al., J. Mater. Chem. 2008, 18, 1-10.

Em resumo, as membranas da invenção podem ser produzidas por um processo compreendendo:

- hidrolisar um alcóxido de silício da fórmula (II)



em que R é H ou CH₃, e R' = alquila C₁-C₆, especialmente alquila C₁-C₄, preferivelmente metila ou etila,

em um solvente orgânico para produzir uma sol de silício modificado (hidr)óxido;

- depositar o (hidr)óxido de silício modificado de dita sol em um suporte mesoporoso;

- secar o depósito e calcinar em uma temperatura ambiente entre 100 e 500 °C, preferivelmente entre 200 e 400 °C.

Os compostos de bis-silila de partida de fórmula II podem ser produzidos pelos métodos conhecidos na técnica, ou são comercialmente disponíveis. Corriu et al. 1998, descrevem a síntese de *inter alia* bis(trietoxissilil)metano e 1,1-bis(trietoxissilil)etano. Observou-se surpreendentemente que a purificação ampla dos compostos de bis-silila de partida, por exemplo, usando destilação, não é necessária para obter um desempenho ideal da membrana resultante, que constitui uma vantagem do processo da invenção sobre os processos conhecidos para a produção de membranas microporosas.

Além dos compostos de bis-silila de fórmula II, pequenas quantidades de outros alcóxidos de silila, especialmente das fórmulas (R'O)₄Si (TEOS), (R'O)₃Si-CH₃ (MTES), (R'O)₃Si-CHR-Si(OR')₂-CHR-Si(OR')₃ ou

$(R'O)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OR')_3$ podem estar presentes, no entanto, é preferível que tais componentes secundários sejam utilizados, se em tudo, nos níveis de não mais do que 25 % molar, preferivelmente não mais do que 10 % molar com relação ao(s) composto(s) de fórmula II.

5 A hidrólise é realizada em um solvente orgânico tal como éter, álcool, cetona, amida, etc. Os alcoóis relacionados com os grupos de alcóxido dos precursores, tais como metanol, etanol e propanol, são os solventes preferidos. O solvente orgânico pode ser utilizado em uma relação de peso entre os precursores de solvente orgânico e silano entre 10:1 e 1:1, mais
10 preferivelmente entre 3:1 e 2:1. A hidrólise é realizada na presença de água e, se necessário, um catalisador. A relação molar preferida de água para silício está entre 1 e 8, mais preferível entre 2 e 6.

 Um catalisador pode ser necessário se a hidrólise em água neutra for muito lenta. Um ácido é preferivelmente utilizado como um
15 catalisador, visto que um ácido foi observado de ajudar na produção da morfologia desejada da membrana. A quantidade de ácido está preferivelmente entre 0,001 e 0,1 mol por mol de água, mais preferivelmente entre 0,005 e 0,5 mol/mol.

 A temperatura de reação pode estar entre 0 °C e a temperatura
20 de ebulição do solvente orgânico. É preferível utilizar temperaturas elevadas, em particular acima da temperatura ambiente, especialmente acima de 40 °C até cerca de 5 °C abaixo do ponto de ebulição do solvente, por exemplo, até 75 °C no caso de etanol. Observou-se ser importante que a hidrólise seja realizada na ausência de surfactantes tais como sais de alquil amônio de
25 cadeia longa (catiônicos) ou óxidos de polialquilenos bloqueados ou óxidos de alquil polialquilenos de cadeia longa (não iônicos) ou alceno-sulfonatos de cadeia longa (aniônicos) e outros mais. Tais surfactantes não devem, portanto, preferivelmente, estar presentes acima de um nível de 0,1 % (p/p) da mistura de reação, mais preferivelmente abaixo de 100 ppm ou melhor estar

completamente ausentes.

A secagem e/ou calcinação do depósito é preferivelmente realizada sob uma atmosfera inerte, isto é, não oxidante, por exemplo, sob argônio ou nitrogênio. A temperatura de calcinação é de pelo menos 100 °C, até cerca de 600 °C, utilizando um programa de aquecimento e esfriamento comumente aplicado. A faixa preferida para a temperatura de secagem e calcinação está entre 150 e 500 °C, mais preferível entre 200 e 450 °C. Verificou-se que as membranas possuem estabilidade térmica suficiente em até pelo menos 450 °C. A porosidade das membranas pode ser ajustada mediante a seleção das condições adequadas de hidrólise, e dos parâmetros de consolidação apropriados (taxa de secagem, temperatura e taxa de calcinação). Temperaturas mais elevadas tipicamente resultam em menores tamanhos de poros.

Exemplos

Exemplo 1: Produção de uma sol orgânica-inorgânica híbrida e membrana

O precursor BTESM (bis-trietoxissililmetano, Gelest, 97 % de pureza) foi usado como recebido. O etanol (Merck, p.a.) foi utilizado como recebido. O precursor foi dissolvido em etanol e esfriado para 0 °C. A esta solução, HNO₃ (65 % em peso, Aldrich) diluído com água foi adicionado por gotejamento, enquanto se agita. A mistura foi submetida a refluxo durante 3 h, após o que a reação foi interrompida por resfriamento em um banho de gelo.

As faixas das relações molares foram $[H_2O]/[BTESM] = 2-6$, $[H^+]/[BTESM] = 0,05-0,5$, $[Si] = 0,5-2,5$ M. Estas relações incluem a quantidade de água introduzida com o HNO₃ concentrado. Como um exemplo típico, a membrana A baseou-se em uma composição de sol de $[H_2O]/[BTESM]/[H^+] = 5/1/0,15$. Esta sol foi revestida em substratos de γ -alumínio tubulares utilizando os métodos descritos em outro lugar por Campaniello (2004). Os tubos revestidos resultantes foram tratados por calor

em atmosfera de N₂ a 300 °C durante 2 h, utilizando taxas de aquecimento e esfriamento de 0,5 °/min.

As camadas de sílica híbridas assim produzidas apresentaram diâmetros médios de poro variando de 0,45 a 0,55 nm, determinados pela permoporometria como descrito acima. Os poros acima de 1 nm estavam essencialmente ausentes. O tamanho médio de poro Kelvin obtido a partir da permoporometria é semelhante a uma membrana de sílica híbrida baseada em MTES/BTESE preparada de acordo com a Sah (Membrana B). As membranas da invenção corrente possuem uma distribuição de tamanho de poro limitada e uma densidade de defeito muito baixa. A permeância nos tamanhos de poro Kelvin de mais do que 1 nm é significativamente mais baixa do que a observada para as membranas preparadas de acordo com o estado da técnica (B e C). Isto implica que a distribuição de tamanho de poros da membrana A é mais limitada e a densidade de defeito é mais baixa do que aquela das membranas B e C.

Exemplo 2: Testes de permeação de pervaporação e gás usando a membrana A

Os testes de pervaporação foram realizados utilizando misturas de alcoóis (95 % em peso) e água (5 % em peso). Os alcoóis estudados foram n-butanol, n-propanol, etanol e metanol. Como a temperatura medida foi tomada uma temperatura de 5 °C abaixo do ponto de ebulição da mistura. Para a membrana A, os seguintes fatores de separação (α) foram observados (tabela 1):

Tabela 1

Mistura	α (Membrana A)	α (Membrana B)	α (Membrana C)
<i>n</i> -Butanol/água	10500	360	3535
<i>n</i> -Propanol/água	6540	100	2414
Etanol/água	890	15	157
Metanol/água	23	1	4

Comparado com as membranas BTESE (Membrana C) e BTESE/MTES (Membrana B) preparadas de acordo com Sah (ver acima),

este é um aumento dramático no fator de separação para a separação de uma mistura de etanol/água.

Os testes de pervaporação em misturas de etanol, água e ácido acético (HAc) foram realizados para determinar a estabilidade do ácido.

5 Misturas de EtOH/água (95/5 % em peso) foram utilizadas, em que 0,1 ou 1,0 % em peso de HAc foi adicionado. Foi mostrado que as membranas de acordo com a invenção executaram a mesma coisa como em EtOH/água (95/5 % em peso) durante um período de mais do que 60 dias (Figura 2). Similarmente, uma membrana de acordo com a invenção mostrou um fator de separação
10 estável durante pelo menos 30 dias de tempo de medição em uma mistura de EtOH/água (95/5 %) contendo 0,1 % em peso de HNO_3 .

Os testes de permeação de gás foram executados utilizando H_2 , He, N_2 , CO_2 e CH_4 . Os números de permselectividade foram derivados das experiências de permeação de gás isoladas. A permselectividade é definida
15 como a relação da permeância dos gases individuais, medida nas experiências de permeação de gás isoladas. As seguintes permselectividades para o hidrogênio foram observadas (Tabela 2). Isso indica que um aumento dramático na seletividade foi obtido para uma Membrana A em relação ao estado da técnica das membranas B e C. Claramente este é um efeito da
20 distribuição limitada do tamanho de poro e da baixa densidade de defeito da membrana A.

Tabela 2

Par de gás	Permselectividade (Membrana A)	Permselectividade (Membrana B)	Permselectividade (Membrana C)
H_2/N_2	18	4	4
H_2/CO_2	3	2	2
H_2/CH_4	14	1	3

A Figura 1 mostra a distribuição de tamanho de poro da membrana A juntamente com aquela de uma membrana de sílica submetida a
25 metila e membrana de sílica híbrida preparadas de acordo com a técnica anterior (De Vos, Sah). Outros detalhes são relatados por Kreiter (2009).

A Figura 2 mostra o fluxo da água e o fator de separação com relação a pervaporação das mistura de EtOH/água (95/5 % em peso), não contendo nenhum HAc, 0,1 % em peso de HAc, e 1,0 % em peso de HAc, respectivamente.

5 A Figura 3 mostra os dados de permeação de gás obtidos para a membrana A em 200 °C.

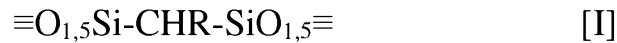
A Figura 4 mostra a secção transversal SEM da membrana A.

Referências

- Ahn H., *Desalination*, 2006, 193, 244-251;
- 10 Campaniello et al., *Chem. Commun.*, 2004, 834-835;
- Caro J., *Adsorption*, 2005, 11, 215-227;
- Castricum et al., *Chem. Commun.* 2008, 1103-1105;
- Castricum et al., *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1-10;
- Corriu et al. *J. Organometallic Chem.* 562, 1998, 79-88;
- 15 De Vos et al., *J. Membr. Sci.* 158, 1999, 277-288;
- Huang J. *J. Membr. Sci.* 1996, 116, 301-305;
- Kreiter et al., *ChemSusChem.* 2009, 2, 158-160;
- Li et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 2006, 31 (2), 283-286;
- Tsuru, *J. Membr. Sci.* 2001, 186, 257-265;
- 20 EP-A 1089806 (De Vos et al.) ;
- US-A 2003/0005750 (Deckman);
- WO 2007/081212 (Sah et al.).

REIVINDICAÇÕES

1. Membrana híbrida orgânica-inorgânica microporosa baseada em sílica, caracterizada pelo fato de que tem um diâmetro médio de poro de menos do que 0,6 nm, e que compreende componentes de organossilano de ligação com ponte da fórmula



em que R = H ou CH₃.

2. Membrana de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R = H.

3. Membrana de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que apresenta um desempenho de separação estável na desidratação de n-butanol contendo de 1 a 10 % em peso de água não altera em mais do que 0,03 %/dia entre 50 e 230 dias de operação a 150 °C.

4. Membrana de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de que possui uma espessura da camada microporosa entre 20 nm e 2 µm.

5. Membrana compósita, caracterizada pelo fato de que compreende a membrana microporosa como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, que é sustentada pelo suporte mesoporoso.

6. Membrana compósita de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o suporte mesoporoso é selecionado de gama-alumina, titânia, zircônia, sílica e sílica híbrida.

7. Membrana compósita de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizada pelo fato de que o suporte mesoporoso é sustentado por um portador macroporoso.

8. Uso de uma membrana como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser na separação de hidrogênio das misturas compreendendo hidrogênio e um ou mais componentes gasosos tais como CH₄, CO₂, CO e N₂.

9. Uso de uma membrana como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser na separação de água das moléculas orgânicas.

5 10. Uso de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que as moléculas orgânicas são um ou mais alcoóis tendo de 1 a 4 átomos de carbono, opcionalmente na presença de um ácido inorgânico ou orgânico.

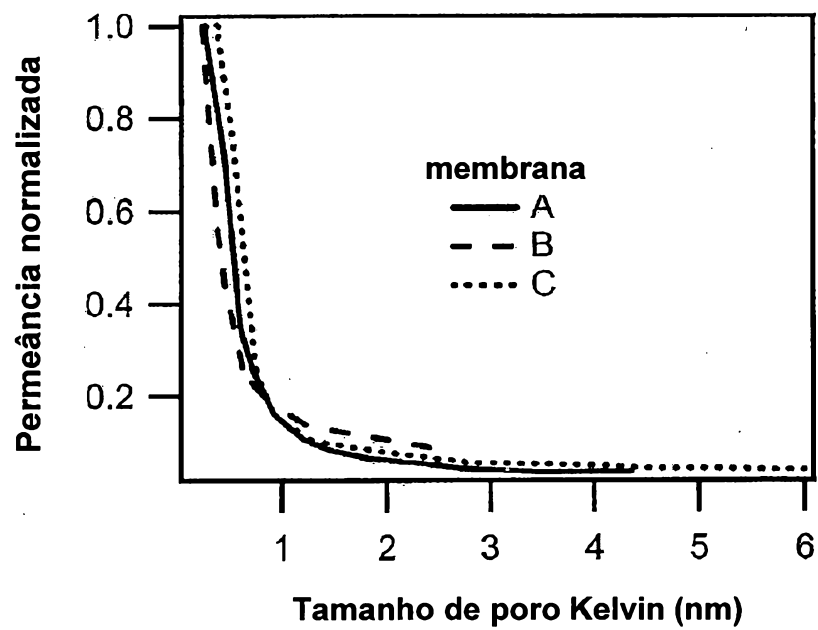
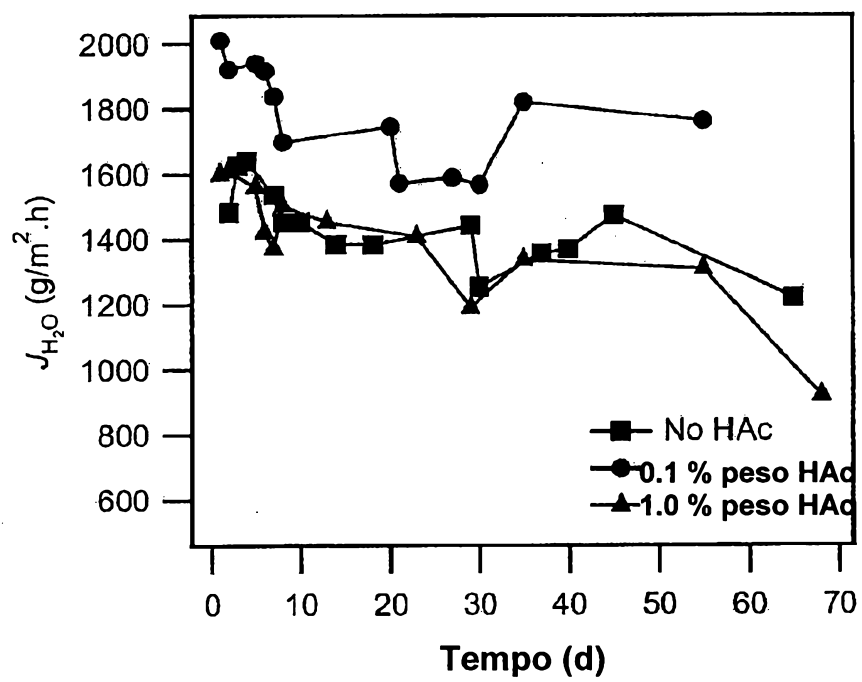
Fig 1*Fig 2a*

Fig 2b

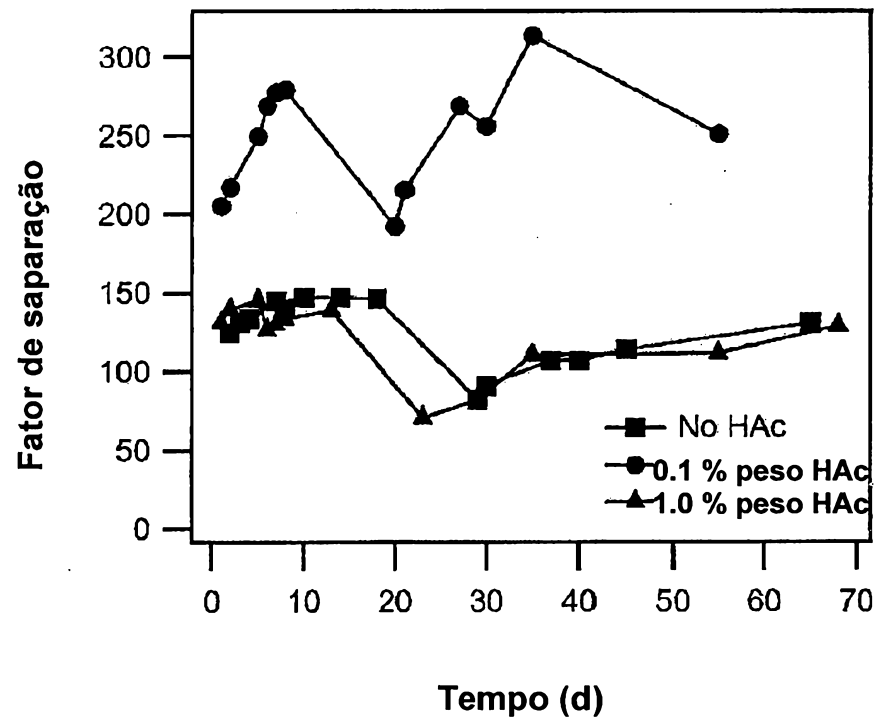


Fig 3

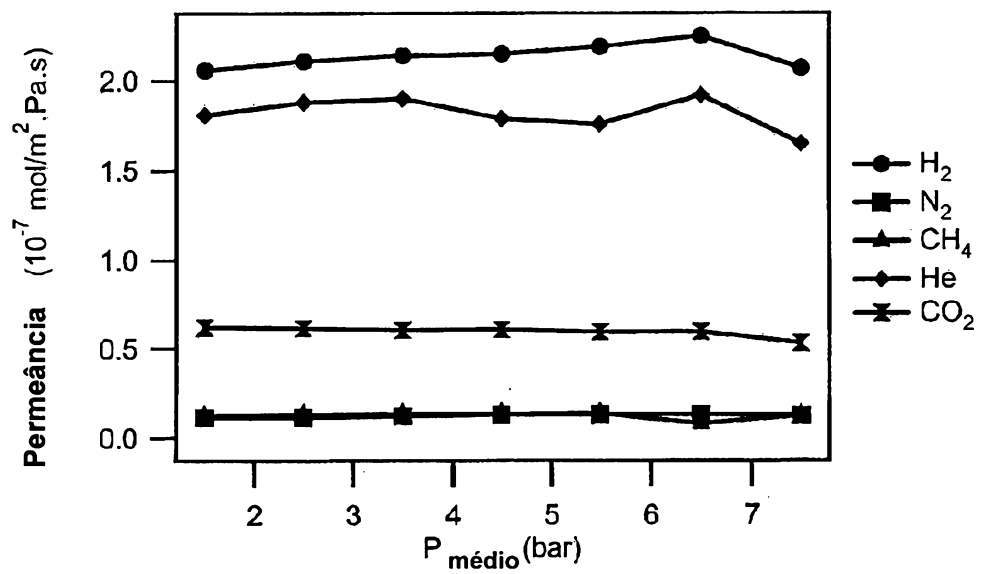


Fig 4

