

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 008 267**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2017** **PCT/US2017/029325**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017** **WO17189522**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2017** **E 17722273 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 3448544**

54 Título: **Membranas de tamiz molecular de carbono que contienen metal de transición mejoradas y método para fabricarlas**

30 Prioridad:

29.04.2016 US 201662329245 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2025

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.00%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
(50.00%)

72 Inventor/es:

CHU, YU-HAN;
KOROS, WILLIAM J.;
XU, LIREN;
BRAYDEN, MARK K. y
MARTINEZ, MARCOS V.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 008 267 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

Membranas de tamiz molecular de carbono que contienen metal de transición mejoradas y método para fabricarlas

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a membranas de tamiz molecular de carbono (CMS, por sus siglas en inglés) para su uso en la separación de gases. En particular, la invención se refiere a un método para producir membranas de CMS con selectividad, permeabilidad y estabilidad mejoradas.

10 **Antecedentes de la invención**

Las membranas se usan ampliamente para la separación de gases y líquidos, incluyendo, por ejemplo, separar gases ácidos, tales como CO₂ y H₂S del gas natural y la eliminación de O₂ del aire. El transporte de gas a través de tales membranas se modela comúnmente mediante el mecanismo de sorción-difusión. Las membranas poliméricas han sido bien estudiadas y están ampliamente disponibles para separaciones gaseosas debido a su fácil procesabilidad y bajo coste. Sin embargo, se ha demostrado que las membranas de CMS tienen propiedades de capacidad de separación atractivas que superan las de las membranas poliméricas.

Las membranas de CMS se producen normalmente mediante pirólisis térmica de precursores poliméricos. Por ejemplo, se sabe que las membranas de CMS de fibra hueca sin defectos se pueden producir pirolizando fibras huecas de celulosa (J. E. Koresh y A. Soffer, Molecular sieve permselective membrane). Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation. Separation Science and Technology, 18, 8 (1983)). Además, se han usado muchos otros polímeros para producir membranas de CMS en forma de fibra y película densa, entre las que se han preferido las poliimidas. Las poliimidas tienen una temperatura de transición vítrea alta, son fáciles de procesar y tienen uno de los más altos rendimientos de separación entre otras membranas poliméricas, incluso antes de la pirólisis.

Las fibras huecas de poliimida se han pirolizado para formar membranas de CMS al vacío, tal como se describe en la patente US- 6.565.631. La patente US-6.565.631 también describe un método para usar membranas de CMS para separar CO₂ de una corriente de metano que contiene CO₂ al 10 %, a 1000 psia y 50 °C, con una selectividad de aproximadamente 45, una selectividad que es mucho mayor que las membranas poliméricas comerciales típicas. Otras patentes que describen procesos para producir membranas de carbono (tanto láminas "filamentosas" huecas asimétricas como planas), y aplicaciones para la separación de gases, incluyen, por ejemplo, la patente US-5.288.304 y la patente EP número 0459623.

Para mejorar las propiedades de separación de las membranas de CMS formadas a partir de poliimidas, la investigación se ha centrado principalmente en una poliimida particular utilizada y en las condiciones utilizadas para carbonizar la poliimida en cuestión. Por ejemplo, Steel y Koros realizaron una investigación detallada del impacto de la temperatura de pirólisis, el tiempo de inmersión térmica y la composición del polímero en el rendimiento de las membranas de carbono. (K. M. Steel y W. J. Koros, Investigation of Porosity of Carbon Materials and Related Effects on Gas Separation Properties, Carbon, 41, 253 (2003).) Las membranas se produjeron en una atmósfera de aire a una presión de 0,05 mm Hg. Los resultados mostraron que los aumentos tanto en la temperatura como en el tiempo de remojo térmico aumentaban la selectividad, pero disminuían la permeancia para la separación de CO₂/CH₄. Además, Steel et al. demostraron que un polímero precursor con una estructura compacta tiende a dar lugar a una membrana de CMS que tiene una mayor selectividad en comparación con polímeros precursores menos compactos.

Se ha investigado el impacto de la atmósfera de pirólisis. Suda y Haraya describieron la formación de membranas de CMS en diferentes entornos. (H. Suda and K. Haraya, Gas Permeation Through Micropores of Carbon Molecular Sieve Membranes Derived From Kapton Polyimide, J. Phys. Chem. B, 101, 3988 (1997).) Se prepararon películas densas de CMS a partir de poliimida Kapton® a 1000 °C en argón o al vacío. Según sus propiedades de separación de los gases, los resultados de una separación de O₂/N₂ fueron casi los mismos entre 6 membranas formadas bajo las diferentes atmósferas. Suda y Haraya no describieron los efectos de la atmósfera en la separación de CO₂ del gas natural, ni describieron cómo las propiedades de separación varían con la capacidad y el bajo costo. De manera similar, Geiszler y Koros describieron los resultados de las fibras de CMS producidas a partir de la pirólisis de poliimida fluorada en helio y argón para las separaciones de O₂/N₂ y H₂/N₂. (V. C. Geiszler and W. J. Koros, Effects of Polyimide Pyrolysis Atmosphere on Separation Performance of Carbon Molecular Sieve Membranes, Ind. Eng. Chem. Res., (1996)). En ese documento se describió una selectividad ligeramente mayor con la pirólisis al vacío que con los procesos de pirólisis purgada. Además, Geiszler y Koros demostraron que el caudal de los gases de purga afectaba al rendimiento. En la patente US-8.486.179, se describió el efecto del uso de atmósferas que tienen pequeñas cantidades de oxígeno en la atmósfera de pirólisis.

Se han realizado investigaciones limitadas sobre el cambio de la química de la poliimida, tal como la incorporación de metales que pueden tener una afinidad por determinadas moléculas de gas particulares de interés (por ejemplo, etileno y propileno). Las partículas de relleno (agrupaciones) de partículas de plata se han mezclado en membranas de carbono formadas a partir de P84 copoliimida de dianhídrido 3,3'-4,4'-benzofenontetracarboxílico (BTDA)-diisocianato de tolueno/diisocianato de metileno (BTDA-TDI/MDI) para separar He, CO₂, O₂ y N₂, que ha sido descrito por J. N.

Barsema et al., en J. Mem. Sci. 219 (2003) 47-57. Las partículas de carga de alúmina y plata se cargaron en una resina fenólica carbonizada para separar C_3H_6 , C_3H_8 , H, He, N_2 , CO_2 y O_2 como se describe por M. Teixeira et al., Chem Eng. Res. Des. 90 (2012) 2338-2345. Se han incorporado metales particulares, tales como plata y cobre, en polímeros sulfonados, tales como poli(óxido de fenileno) sulfonado, en los que se formaron metales tras la carbonización del polímero sulfonado para separar H, He, N_2 , CO_2 y O_2 , pero el azufre residual puede ser potencialmente venenoso como ha sido descrito por M. Yoshimune et al., en Desalination 193 (2006) 66-72. Asimismo, se incorporó plata en mezclas carbonizadas de una copoliimida P84 y una poli(éter éter cetona) sulfonada para la separación de He, N_2 , CO_2 y O_2 .

Sería deseable proporcionar una membrana de CMS y un método para fabricar la membrana de CMS para mejorar la separación de gases particulares, tales como el etano del etileno y el propileno del propano. En particular, sería deseable proporcionar una membrana de CMS de este tipo que evite uno o más de los problemas del estado de la técnica, tal como uno descrito anteriormente (por ejemplo, el envenenamiento por parte del azufre).

Resumen de la invención

Un primer aspecto de la invención es una membrana de tamiz molecular de carbono tal como se define en la reivindicación 1. Cuando se hace referencia al grupo de grupos de metales de transición, el grupo al que se hace referencia es la nueva notación de la IUPAC (tabla periódica) según el Handbook of Chemistry and Physics, 66a ed., CRC Press Inc. (1985).

Un segundo aspecto es un proceso para separar una molécula de gas de un gas de alimentación compuesto por la molécula de gas y al menos otra molécula de gas como se define en la reivindicación independiente respectiva.

Un tercer aspecto de la invención es un método para fabricar una membrana de tamiz molecular de carbono tal como se define en la reivindicación independiente respectiva.

En la presente memoria se describe además un módulo de tamiz molecular de carbono que comprende un espacio cerrado sellable compuesto por: una pluralidad de membranas de tamiz molecular de carbono, que comprende al menos una membrana de tamiz molecular de carbono del primer aspecto, contenida dentro del espacio cerrado sellable; una entrada para introducir una alimentación de gas compuesta por al menos dos moléculas de gas diferentes; una primera salida para permitir la salida de una corriente de gas de permeado; y una segunda salida para la salida de una corriente de gas retenido.

El método de separación de gases es particularmente útil para separar moléculas de gas en alimentaciones de gas que tienen tamaños moleculares muy similares, tales como etano/etileno y propano/propileno. También puede usarse para separar gases de aire atmosférico tales como gases de oxígeno o separación (por ejemplo, metano) en fuentes de gas natural.

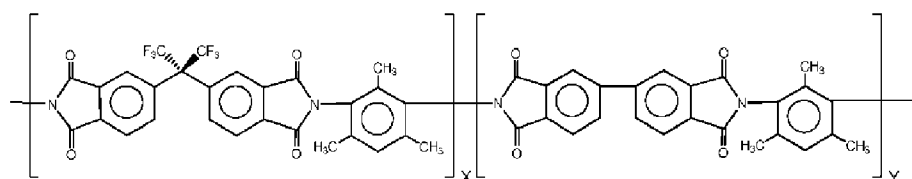
Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra los resultados de la estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES) para el estado de valencia de Fe presente en los Ejemplos de la invención y los materiales de referencia que muestran enlaces Fe-Fe metálicos y valencia Fe^{+3} .

Descripción detallada de la invención

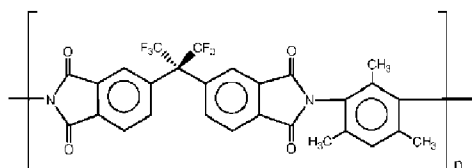
El polímero precursor de poliimida es un copolímero de poliimida que comprende ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA) útil para fabricar membranas de CMS que no contienen azufre y a las que se añade un metal de transición. La poliimida contiene ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA) que permite la incorporación iónica del metal de transición en la estructura de la poliimida. La poliimida puede ser una poliimida convencional o fluorada. Las poliimiditas deseables normalmente contienen al menos dos fracciones diferentes seleccionadas de 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina (DAM), oxidianalina (ODA), dimetil-3,7-diaminodifenil-tiofeno-5,5'-dióxido (DDBT), ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA), 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina (dureno), meta-fenilendiamina (m-PDA), 2,4-diaminotolueno (2,4-DAT), tetrametilmetilendianalina (TMDA), 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etiliden]-1,3-isobenzofuranodiona (6FDA), dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico (NTDA) y dianhídrido tetracarboxílico de benzofenona (BTDA), preferiblemente con dos o más de 6FDA, BPDA y DAM.

Una poliimida ilustrativa, no según la invención, designada como 6FDA/BPDA-DAM, puede sintetizarse mediante procesos térmicos o químicos a partir de una combinación de tres monómeros: DAM; 6FDA, y BPDA, cada uno disponible comercialmente, por ejemplo, de Sigma-Aldrich Corporation. La Fórmula 1 a continuación muestra una estructura representativa para 6FDA/BPDA-DAM, con un potencial para ajustar la razón entre X e Y para ajustar las propiedades del polímero. Como se usa en los siguientes ejemplos, una relación 1:1 del componente X y el componente Y también puede abreviarse como 6FDA/BPDA(1:1)-DAM.



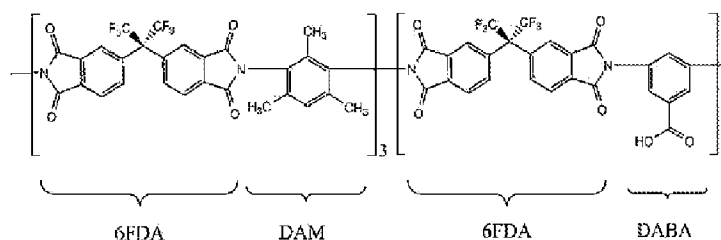
Fórmula 1. Estructura química de 6FDA/BPDA-DAM

Otra poliimida ilustrativa, no según la invención, designada como 6FDA-DAM carece de BPDA, de tal modo que Y es igual a cero en la Fórmula 1 anterior. La Fórmula 2 siguiente muestra una estructura representativa para esta poliimida.



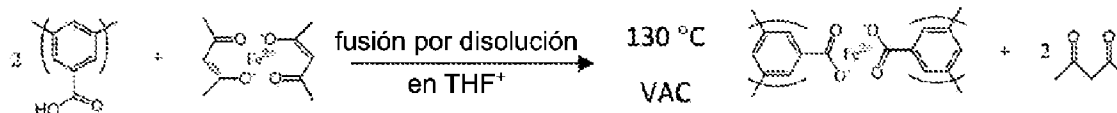
Fórmula 2. Estructura química de 6FDA-DAM

Una poliimida particularmente útil para incorporar iónicamente un metal de transición es el anhídrido 4,4'-hexafluoroisopropilidendiftálico (6FDA), la 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina (DAM) y el ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA) como se muestra a continuación en la Fórmula 3, y que puede abreviarse como 6FDA-DAM:DABA (3:2):



Fórmula 3. Estructura química de 6FDA-DAM:DABA (3:2)

Para realizar una membrana de CMS de la invención, se incorpora un metal de transición en el polímero precursor para formar un polímero precursor que contiene un metal de transición. La incorporación puede realizarse mediante cualquier método útil mediante el cual el metal de transición pueda incorporarse a la poliimida. Es deseable que el metal de transición se incorpore en la poliimida en una escala fina. El metal de transición se puede incorporar mediante mezcla o combinación física. Por ejemplo, el polímero y una sal de metal de transición se pueden disolver en un disolvente, mezclar y eliminarse el disolvente. En una realización particular, una sal de metal de transición y un precursor de poliimida que tiene fracciones polares se disuelven en un disolvente y, tras la eliminación del disolvente con o sin calentamiento adicional, la sal se descompone y el metal de transición reticula iónicamente el polímero de poliimida a través de las fracciones polares. A continuación, se ilustra un ejemplo de tal incorporación:



Los metales de transición también se pueden incorporar durante el proceso de síntesis de la poliimida. Por ejemplo, se añade una sal de metal de transición a una solución de ácido poliámico que tiene fracciones polares, y la mezcla se cuele en forma de película. A medida que la película se cura térmicamente a alta temperatura, el ácido poliámico se convierte en poliimida y los iones metálicos reaccionan con las fracciones polares para formar un ionómero.

La incorporación del metal de transición también se puede lograr mediante infusión. Por ejemplo, el metal puede incorporarse en un precursor de polímero sólido mediante infusión de un compuesto metálico disuelto en un disolvente (por ejemplo, agua, etanol, metanol, hexano, HCF_3 y CO_2 supercrítico). Un ejemplo de un compuesto metálico útil para infundir o incorporar durante la síntesis de la poliimida, distinto de los mencionados anteriormente, es un metaloceno tal como el ferroceno.

La sal de metal de transición puede ser cualquier sal útil para incorporarla en la poliimida, pero normalmente es una sal orgánica tal como un acetilacetato de metal de transición, acetato de metal o cloruro de metal. Se pueden usar mezclas de diferentes sales, así como de diferentes metales de transición.

- 5 El metal de transición es el hierro (Fe) y está presente en la membrana del CMS en un estado de valencia superior a 0 e inferior a 3, según lo determinado por estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES).

La cantidad de metal de transición en la membrana de CMS es del 0,01 % al 15 % en peso de la membrana de CMS. Es deseable que la cantidad de metal de transición sea de al menos aproximadamente el 0,1 %, el 0,5 % o del 1 % al 12 %, el 10 % o el 8 % en peso de la membrana de CMS.

Al formar las membranas de CMS, las poliimidadas que incorporan el metal de transición se conforman a modo de membranas de fibras huecas o membranas de película. Estas membranas conformadas (es decir, aún no pirolizadas) están sustancialmente exentas de defectos. "Exenta de defectos" significa que la selectividad de un par de gases, normalmente oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂), a través de una membrana de fibra hueca o membrana de película es al menos el 90 por ciento de la selectividad para el mismo par de gases a través de una película densa preparada a partir de la misma composición que la utilizada para fabricar la membrana de fibra hueca precursora polimérica. A modo de ilustración, un polímero 6FDA/BPDA (1:1)-DAM tiene una selectividad O₂/N₂ intrínseca (también conocida como "selectividad de película densa") de 4,1.

Se pueden usar procedimientos convencionales para fabricar las fibras o películas huecas de poliimida. Por ejemplo, se pueden usar procedimientos de coextrusión que incluyen un proceso de hilado en húmedo con chorro seco (en el que existe un espacio de aire entre la punta de la tobera de hilatura y el baño de coagulación o enfriamiento rápido) o un proceso de hilado en húmedo (con distancia de espacio de aire cero) para fabricar las fibras huecas y se puede usar fusión por disolución para fabricar las películas.

Las velocidades de calentamiento particulares, temperaturas finales de pirólisis, velocidades de enfriamiento y sus combinaciones dependen en cierta medida de la poliimida y el metal de transición que se utilicen y de las separaciones deseadas que se realicen. Sin embargo, en general, se ha descubierto, particularmente para separar olefinas (por ejemplo, etileno y propileno) de sus análogos de parafina, que es deseable calentar hasta la temperatura máxima de pirólisis y mantener a esa temperatura, de modo que el metal de transición tienda a tener un estado de valencia promedio más cercano a su máximo, tal como se indica en la tabla periódica del Handbook of Chemistry and Physics, 66a edición, CRC Press Inc. (1985), según lo determinado por XANES. En general, esto tiende a significar que es deseable calentar rápidamente y mantener durante períodos cortos a temperaturas de pirólisis máximas más bajas.

En general, la temperatura de pirólisis máxima o final para carbonizar la poliimida que contiene el metal de transición puede oscilar entre 400 y 1000 °C, pero preferiblemente es de aproximadamente 500 °C a 700 °C o 600 °C. La velocidad de calentamiento puede ser cualquier velocidad adecuada, tal como de 1 °C/minuto a 100 °C/minuto, pero es deseable que sea de aproximadamente 5 °C/minuto o 10 °C/minuto a 25 °C/minuto, o 20 °C/minuto. La cantidad de tiempo a la temperatura de pirólisis final es deseablemente desde el menor tiempo posible en función de la velocidad de calentamiento, por ejemplo, de varios segundos o un minuto, a aproximadamente 60 minutos. En una realización, el tiempo de mantenimiento a la temperatura de pirólisis final es de 15 minutos a 60 minutos. Los tiempos más largos tienden a no ser necesarios y pueden afectar negativamente a la combinación deseada de permeancia y selectividad. Del mismo modo, la velocidad de enfriamiento puede ser cualquier método adecuado, tal como simplemente enfriar pasivamente el horno (apagando la alimentación), pero puede ser deseable enfriar rápidamente o acelerar el enfriamiento mediante un método de eliminación de calor.

Los ejemplos de métodos de eliminación de calor incluyen: hacer fluir un gas directamente sobre la membrana del tamiz molecular de carbono dentro del horno; hacer fluir un gas a través de la membrana del tamiz molecular de carbono dentro del horno; retirar el aislamiento del horno; hacer fluir un líquido sobre al menos una parte del horno o hacer fluir un gas sobre al menos una parte del horno. Se puede usar cualquier método de eliminación de calor o una combinación de ellos, siendo deseable tener la velocidad de enfriamiento lo más alta posible al menos desde la temperatura final de pirólisis hasta aproximadamente 400 °C o hasta la temperatura ambiente. En general, la velocidad de enfriamiento promedio desde la temperatura final de pirólisis hasta 400 °C es de al menos aproximadamente 2, 4 u 8 °C/minuto. La velocidad de calentamiento promedio es la diferencia de temperatura entre la temperatura final de pirólisis y 400 °C y el tiempo total que se tarda en alcanzar los 400 °C. La velocidad de enfriamiento de 400 °C a temperatura ambiente puede ser cualquiera que sea practicable, siendo deseable una velocidad más rápida simplemente por razones de productividad.

Se entiende que todas las temperaturas, velocidades de calentamiento y velocidades de enfriamiento son las medidas en el horno y no las membranas de CMS reales que se están formando. La temperatura real de las membranas de CMS que se están formando puede variar un poco debido al desfase de temperatura debido a la masa térmica dentro del horno, al horno utilizado en cada caso y similares, y es fácilmente determinable por un experto en la técnica.

65 Durante la pirólisis se puede usar cualquier medio de soporte adecuado para sujetar las membranas de CMS, incluido el intercalado entre dos mallas de alambre metálico o el uso de una placa de malla de acero inoxidable en combinación con

alambres de acero inoxidable y como se describe en la patente US-8.709.133 desde la col. 6, línea 58 hasta la col. 7, línea 4. Se puede usar deseablemente una placa de cuarzo cuando se soporta una película densa en lugar de una fibra hueca.

La poliimida que contiene metal de transición se puede carbonizar en diversas condiciones de purga de gas inerte o de vacío, preferiblemente en condiciones de purga de gas inerte, para la pirólisis al vacío, preferiblemente a bajas presiones (por ejemplo, menos de 0,1 milibares). En una realización, la pirólisis utiliza una atmósfera de gas de purga controlada durante la pirólisis en la que están presentes niveles bajos de oxígeno en un gas inerte. A modo de ejemplo, se usa un gas inerte tal como argón como atmósfera de gas de purga. Otros gases inertes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, nitrógeno, helio, o cualquier combinación de los mismos. Mediante el uso de cualquier método adecuado, tal como una válvula, el gas inerte que contiene una concentración específica de oxígeno puede introducirse en la atmósfera de pirólisis. Por ejemplo, la cantidad de oxígeno en la atmósfera de purga puede ser inferior a aproximadamente 50 ppm (partes por millón) de O₂/Ar. Alternativamente, la cantidad de oxígeno en la atmósfera de purga puede ser inferior a 40 ppm de O₂/Ar. Algunas realizaciones incluyen atmósferas de pirólisis con aproximadamente 8 ppm, 7 ppm o 4 ppm de O₂/Ar.

Las propiedades de permeación del gas de una membrana pueden determinarse mediante experimentos de permeación de gases. Dos propiedades intrínsecas tienen utilidad en la evaluación del rendimiento de separación de un material de membrana: su “permeabilidad”, una medida de la producción intrínseca de la membrana; y su “selectividad”, una medida de la eficacia de separación de la membrana. Típicamente, se determina la “permeabilidad” en Barrer (1 Barrer=10⁻¹⁰ [cm³ (STP) cm]/[cm² s cmHg]), calculado como el flujo (n_i) dividido entre la diferencia de presión parcial entre la membrana corriente arriba y corriente abajo (Δp_i), y multiplicado por el grosor de la membrana (l).

$$P_i = \frac{n_i l}{\Delta p_i}$$

Otro término, la “permeancia”, se define en la presente memoria como la productividad de las membranas de fibra hueca asimétricas y se mide normalmente en unidades de permeación de gases (GPU) (1 GPU=10⁻⁶ [cm³ (STP)]/[cm² s cmHg]), determinadas dividiendo la permeabilidad por el espesor efectivo de la capa de separación de membrana.

$$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{n_i}{\Delta p_i}$$

Finalmente, la “selectividad” se define en la presente memoria como la capacidad de la permeabilidad de un gas a través de la membrana o permeancia con respecto a la misma propiedad de otro gas. Se mide como una razón sin unidades.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{\left(\frac{P_i}{l}\right)}{\left(\frac{P_j}{l}\right)}$$

En una realización particular, la membrana de CMS producida mediante el método permite obtener una membrana de CMS de fibra hueca de carbono que tiene una permeancia de al menos 5 GPU para una molécula de gas objetivo (permeado) y una selectividad de al menos 10 y una estabilidad tal que dicha permeancia y selectividad varían menos del 20 % después de separar continuamente un gas de alimentación compuesto por una molécula de gas retenido y una molécula de gas permeado durante 10 días. Es deseable que la permeancia y la selectividad varíen menos del 15 %, el 10 % o el 5 % después de separar continuamente un gas de alimentación compuesto por un par de moléculas de gas retenido y permeado durante 10, 30 o 60 días. En realizaciones particulares, los pares de moléculas de gas permeado/retenido pueden ser etileno/etano, propileno/propano, butileno/butano, metano/dióxido de carbono, metano/agua, oxígeno/nitrógeno y metano/sulfuro de hidrógeno. De manera ilustrativa, el gas de alimentación generalmente comprende al menos 50 % de la molécula de gas permeado (por ejemplo, etileno o propileno) y 25 % de la molécula de gas retenido (por ejemplo, etano o propano).

En una realización particular, la membrana de CMS producida tiene una permeancia de al menos 10 GPU para el propileno (permeado) y una selectividad de al menos 35 propileno/propano. Deseablemente, en esta realización, la permeancia es de al menos 12, 15 o incluso 18 GPU para el propileno. Del mismo modo, en esta realización la selectividad es de al menos 40, 45 o incluso 50 para propileno/propano. En otra realización particular, la membrana de CMS producida tiene una permeancia de al menos 10 GPU para el etileno (permeado) y una selectividad de al menos 6 etileno/etano. Deseablemente, en esta realización, la permeancia es de al menos 15, 18 o incluso 20 GPU para el etileno. Del mismo modo, en esta realización, la selectividad es de al menos 8, 10 o incluso 12 para etileno/etano. En una realización adicional, la membrana de CMS producida tiene una permeancia de al menos 10 GPU para el butileno (permeado) y una selectividad de al menos 5 para butileno/butano. Deseablemente, en esta

realización, la permeancia es de al menos 20, 30 o incluso 40 GPU para el butileno. Del mismo modo, en esta realización, la selectividad es de al menos 10, 15 o incluso 30 para butileno/butano.

Las membranas de CMS son particularmente adecuadas para separar gases que son de tamaños similares, tales como los descritos anteriormente, e implican hacer fluir una alimentación de gas que contiene una molécula de gas deseada y al menos otra molécula de gas a través de la membrana de CMS. El flujo resultante en una primera corriente tiene una concentración aumentada de la molécula de gas deseada y la segunda corriente tiene una concentración aumentada de la otra molécula de gas. El proceso se puede utilizar para separar cualquiera de los pares de gases mencionados anteriormente y, en particular, es adecuado para separar etileno y etano o propileno y propileno. Del mismo modo, el proceso presenta la misma estabilidad en lo que respecta a la permeancia y la selectividad a lo largo del tiempo, tal como se ha descrito anteriormente. Cuando se lleva a la práctica el proceso, la membrana de CMS se fabrica deseablemente en un módulo que comprende un recinto cerrado sellable que comprende una pluralidad de membranas de tamiz molecular de carbono que comprende al menos una membrana de tamiz molecular de carbono producida por el método de la invención que están contenidas dentro del recinto cerrado sellable. El recinto cerrado sellable que tiene una entrada para introducir una alimentación de gas compuesta por al menos dos moléculas de gas diferentes; una primera salida para permitir la salida de una corriente de gas de permeado; y una segunda salida para la salida de una corriente de gas retenido.

Ejemplos

Ejemplos 1-5:

Las membranas de CMS se fabricaron utilizando el polímero 6FDA-DAM:DABA (3:2). El 6FDA-DAM:DABA se adquirió de Akron Polymer Systems, Inc., Akron, OH. El polímero se secó al vacío a 110 °C durante la noche para eliminar la humedad. El polímero seco se disolvió en tetrahidrofurano (THF) en un vial de 40 ml (vial A) para formar una solución de polímero del 2 al 3 % en peso. Se disolvió acetilacetato de hierro (II) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) en THF en un vial de 20 ml (vial B) para formar una solución que contenía Fe. Las dos soluciones se filtraron con filtros de PTFE de 0,20 micrómetros respectivamente, y la solución que contenía Fe en el vial B se añadió al vial A para formar el aditivo polimérico que contenía Fe para la colada. Las composiciones de las soluciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Formulación de solución de colada

	Disolvente	Soluto
Vial A	20 ml THF	0,5 g polímero
Vial B	5 ml THF	0,05 g acetilacetato de hierro(II)

Se prepararon películas densas colando la solución mezclada en un plato de colada de teflón dentro de una bolsa de guantes a temperatura ambiente para permitir una velocidad de evaporación lenta. Después de al menos 3 días, las películas vitrificadas se retiraron de la bolsa y se secaron en un horno de vacío a 130 °C durante 24 horas para eliminar el disolvente residual. Las películas secas que tenían un grosor de aproximadamente 80 micrómetros se cortaron a continuación en discos de 0,75 pulgadas de diámetro que luego se pirolizaron como se describe a continuación.

Los discos se pirolizaron para formar las membranas de CMS colocando los discos en una placa de cuarzo ranurada con una separación entre cada disco. La combinación de los discos y la placa de cuarzo se colocó en un tubo de cuarzo de un horno tubular. Las películas se pirolizaron bajo un gas inerte (argón que fluía a una velocidad de 200 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm)). Antes de la pirolización, el horno se purgó con gas inerte para eliminar el oxígeno durante un mínimo de diez horas para reducir el nivel de oxígeno a menos de 1 ppm. Las películas se calentaron a una velocidad gradual y se mantuvieron a la temperatura máxima de remojo como se muestra en la Tabla 2 para formar las membranas de CMS finales. Todas las membranas de CMS formadas se enfriaron pasivamente (el horno se apagó con el mismo flujo de gas inerte mantenido hasta que el horno se hubo enfriado a aproximadamente temperatura ambiente, ~4-6 horas).

Después del enfriamiento, las membranas de CMS se enmascararon en una celda de permeación de película densa mediante el uso de cinta de aluminio impermeable y epoxi de cinco minutos (3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive DP110). La celda de permeación se colocó a continuación en un sistema de permeación de volumen constante y el sistema se estabilizó a 35 °C. Para cada prueba de permeación, se evacuó todo el sistema durante 18 horas. Después de la evacuación, la parte situada corriente arriba se presurizó con gas de alimentación a aproximadamente 50 libras por pulgada cuadrada de presión absoluta (psia) mientras que la de corriente abajo se mantuvo al vacío. El aumento de presión en un volumen corriente abajo constante y conocido fue monitoreado mediante un transductor de presión y registrado a lo largo del tiempo mediante LabVIEW (National Instruments, Austin, TX) hasta que se logró un estado estacionario.

Los Ejemplos 1 a 5 se evaluaron para la separación de mezclas de olefinas/parafinas de componentes múltiples. La alimentación multicomponente contenía 54,60 % molar de etileno, 17,00 % molar de etano, 15,10 % molar de propileno y 13,30 % molar de propano. Las características de separación de las membranas de CMS de los Ejemplos 1 a 5 para

la alimentación multicomponente se muestran en la Tabla 3. El Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo 1 también se sometieron a prueba para determinar la permeabilidad de gas puro, y sus características de permeación y selectividad se muestran en la Tabla 4.

Se usó un sistema de sorción por disminución de presión para medir las propiedades de sorción de las membranas de CMS. Las membranas de CMS se trituraron en trozos pequeños entre dos trozos de papel de pesaje y se envolvieron con papel de aluminio de forma segura. Las muestras se cargaron en la cámara de la celda de muestra y, a continuación, la celda de sorción se colocó en un baño de aceite con un circulador de calentamiento para mantener una temperatura uniforme a 35 °C. Todo el sistema se evacuó durante 18 horas antes de la prueba. Para la medición en cada nivel de presión, la cámara de la celda del depósito se llenó con gas de alimentación y se equilibró durante 20 a 25 minutos. La válvula entre el depósito y la celda de muestra se abrió entonces cuidadosamente para introducir gas en la celda de muestra. La presión tanto en el depósito como en la celda de muestra fue monitoreada mediante un transductor de presión y registrada a lo largo del tiempo mediante LabVIEW (National Instruments, Austin, TX) hasta que la presión se volvió constante. La cantidad de gas sorbido se calculó en función de un equilibrio molar. La absorción de gas se representó gráficamente frente a la presión de equilibrio y los datos se ajustaron utilizando un modelo de Langmuir para obtener las isothermas de sorción. Los resultados de sorción de etano y etileno se muestran en la Tabla 2.

Para las membranas de CMS de los Ejemplos 1, 2, 4 y 5, así como para la lámina de hierro y el acetilacetato de hierro, se realizó un análisis de estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES) para determinar el estado de valencia del Fe, con la lámina de Fe representando un enlace Fe-Fe cero o metálico y el acetilacetato de hierro representando una valencia Fe⁺³. Se recogieron los espectros XANES del borde K de Fe en Argonne National Laboratory, Lemont, IL en modo de transmisión a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Figura 1, donde se puede ver que las condiciones de pirólisis a menor temperatura más rápidas dan como resultado un estado de enlace de Fe promedio que está más cerca de Fe⁺³.

Ejemplos comparativos 1 y 2

Ejemplo comparativo Las membranas de CMS 1 y 2 se prepararon y sometieron a prueba de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 5, salvo que la solución de colada no contenía el acetilacetato de hierro(II). Las condiciones de calentamiento concretas para formar estas membranas de CMS se muestran en la Tabla 2. Las características de separación de estas membranas de CMS para la alimentación multicomponente se muestran en la Tabla 3. El Ejemplo comparativo 2 también se sometió a prueba de permeación de gas puro, y sus características de separación se muestran en la Tabla 4.

Los resultados de la Tabla 2 muestran que las membranas de CMS que contienen metal (es decir, los Ejemplos 2 y 3) pirolizadas con una temperatura más baja y a una velocidad de calentamiento más rápida muestran una selectividad de sorción de C₂H₄/C₂H₆ que está mejorada en comparación con las membranas de CMS pirolizadas a una temperatura más alta y una velocidad de calentamiento más lenta (Ejemplos comparativos 1, 4 y 5). Los datos de sorción también muestran que los Ejemplos 2 y 3 tienen una selectividad de sorción mejorada en comparación con las membranas sin hierro (Ejemplos comparativos 1 y 2).

Las características de separación para la alimentación multicomponente en la Tabla 3 también muestran que los Ejemplos 2, 3 y 5 tienen cada uno una selectividad de C₂H₄/C₂H₆ que es mucho mayor que la selectividad de C₂H₄/C₂H₆ de los Ejemplos comparativos 1 y 2. Del mismo modo, las características de permeación de gas puro que se muestran en la Tabla 4 muestran que la membrana de CMS que contiene metal (Ejemplo 2) tiene una selectividad de C₂H₄/C₂H₆ mucho más alta, de 9,4, que la selectividad de C₂H₄/C₂H₆ del comparativo 2, de 2,9, donde ambas se hicieron usando la misma velocidad de calentamiento y temperatura. A partir de los resultados de XANES que se muestran en la Figura 1, el hierro en las membranas de CMS que contienen metal de los Ejemplos tiene un estado de valencia más alto (Fe²⁺, Fe³⁺ o entre Fe²⁺ y Fe³⁺) cuando las películas se pirolizan a una temperatura más baja y a una velocidad de calentamiento más rápida. Es decir, los Ejemplos 2 y 3 tienen las características de permeación y separación más deseables, que corresponden a un estado de valencia de hierro más alto en comparación con los Ejemplos 1, 4 y 5.

Tabla 2

Ejemplo	Condiciones de pirólisis				Selectividad de sorción (C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆) *
	Temp. (°C)	Atmósfera (sccm/Ar)	Velocidad de calentamiento (C/min)	Tiempo de remojo (min)	
1	550	200	3,85	120	1,02
2	550	200	10	0	1,19
3	550	200	15	0	1,13
4	675	200	3,85	120	0,98

Ejemplo	Condiciones de pirólisis				Selectividad de sorción (C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆) *
	Temp. (°C)	Atmósfera (sccm/Ar)	Velocidad de calentamiento (C/min)	Tiempo de remojo (min)	
5	675	200	10	0	1,06
Comp. 1	550	200	10	0	1,00
Comp. 2	675	200	10	0	1,08
* = a 50 psi					

Tabla 3

Ejemplo	C ₂ "/C ₂	C ₂ "/C ₃	C ₃ "/C ₂	C ₂ "/C ₃ "	C ₂ " (Barrer)	C ₂ (Barrer)	C ₃ " (Barrer)	C ₃ (Barrer)
1	4,95	-	3,50	1,42	111,69	22,72	80,91	-
2	8,53 ±0,47	ND	1,88 ±0,18	4,61 ±0,68	95,15±30,56	11,64 ±4,17	22,45±9,06	ND
3	9,53	ND	1,86	5,12	45,04	4,76	9,02	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	7,40	ND	2,93	2,52	37,37	5,08	15,18	ND
Comp. 1	3,30 ±0,39	23,15 ±6,38	3,05 ±0,15	1,09 ±0,18	1159,30 ±100,71	354,65 ±11,08	1101,46 ±88,32	54,51 ±10,57
Comp. 2	4,75	143,90	2,98	1,60	297,84	63,06	191,01	2,26
C ₂ " = etileno; C ₂ = etano; C ₃ " = propileno; C ₃ = propano. -: no disponible debido a la limitación de la prueba de cromatografía de gases (GC) ND = No determinado.								

Tabla 4

Ejemplo	C ₂ "/C ₂	C ₂ " (Barrer)	C ₂ (Barrer)
2	9,35	63,17	6,76
Comp. 1	2,89	1244,5	431,06
C ₂ " = etileno; C ₂ = etano;			

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de tamiz molecular de carbono formada a partir de un polímero precursor que es un copolímero de poliimida que comprende ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA), comprendiendo dicha membrana de tamiz molecular de carbono, carbono, un metal de transición y en ausencia de azufre, en donde el metal de transición es Fe y el estado de valencia promedio es mayor que 0 y menor que 3 según lo determinado mediante estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES), en donde el metal de transición está presente en la membrana de CMS en una cantidad del 0,01 % al 15 % en peso de la membrana de CMS.
2. La membrana de tamiz molecular de carbono de la reivindicación 1, en donde el metal de transición está presente en una cantidad del 0,5 % al 10 % en peso de la membrana de tamiz molecular de carbono.
3. Un proceso para separar una molécula de gas de un gas de alimentación que comprende la molécula de gas y al menos otra molécula de gas que comprende:
 - (i) proporcionar la membrana de tamiz molecular de carbono de la reivindicación 1; y
 - (ii) hacer fluir la alimentación de gas a través de y sobre dicha membrana de tamiz molecular de carbono para producir una primera corriente de permeado que tiene una concentración aumentada de la molécula de gas y una segunda corriente de retenido que tiene una concentración disminuida de la molécula de gas.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el miembro de tamiz molecular de carbono tiene una selectividad de etileno de al menos 6 de etileno/etano y una permeancia de etileno de al menos $3,35 \times 10^{-9}$ mol/(m².s.Pa) (10 GPU) a 35 °C.
5. El proceso de la reivindicación 3, en donde el miembro de tamiz molecular de carbono tiene una selectividad de propileno de al menos 35 de propileno/propano y una permeancia de propileno de al menos $3,35 \times 10^{-9}$ mol/(m².s.Pa) (10 GPU) a 35 °C.
6. Un método para fabricar una membrana de tamiz molecular de carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende:
 - (i) proporcionar un polímero precursor sin azufre;
 - (ii) incorporar un metal de transición en el polímero precursor para formar un polímero precursor que contiene metal de transición,
 - (iii) calentar dicho polímero precursor que contiene metal de transición hasta una temperatura de pirólisis final y atmósfera no oxidante suficiente para formar la membrana de tamiz molecular de carbono que contiene el metal de transición donde el metal de transición está presente en la membrana de CMS en un estado de valencia superior a 0, pero inferior al estado de valencia máximo determinado mediante estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES); y
 - (iv) enfriar la membrana del tamiz molecular de carbono a temperatura ambiente; en donde el metal de transición es Fe y el estado de valencia promedio es mayor que 0 y menor que 3; y en donde el polímero precursor es un copolímero de poliimida que comprende ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA).
7. El método de la reivindicación 6, en donde la incorporación del metal de transición es mediante enlace iónico del metal de transición a una o más fracciones presentes en el polímero precursor.
8. El método de la reivindicación 6, en donde la incorporación del metal de transición es mediante la adición del metal de transición durante la síntesis de la poliimida o mediante la infusión del metal de transición disuelto en un disolvente.
9. El método de la reivindicación 6, en donde la incorporación del metal de transición es mediante enlace iónico del metal de transición con las fracciones de ácido diaminobenzoico (DABA) de un copolímero de anhídrido hexafluoroisopropilidendiftálico (6FDA), 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina (DAM) y el ácido diaminobenzoico (DABA).

Figura 1

