



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 525**

51 Int. Cl.:

B01D 71/64 (2006.01)

B01D 71/52 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04737978 .9**

96 Fecha de presentación : **16.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651332**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial resistente a los disolventes.**

30 Prioridad: **18.07.2003 CA 2435538**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Vaperma Inc.**
Suite 101, 2111- 4th Street
St-Romuald QC G8W 5M6, CA

72 Inventor/es: **Cranford, Richard y**
Roy, Christian

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 asimétricas que tienen integralmente una capa superficial resistente a los disolventes.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a mejoras en el campo de membranas de separación. En particular, esta invención se refiere a membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial resistente a disolventes.

10 **Antecedentes de la invención**

La preparación de membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial exenta de defectos es una tarea complicada y tediosa. La presencia en la capa superficial de poros o defectos que tienen un diámetro de aproximadamente 1,0 nm reduce drásticamente la selectividad de la membrana. Las membranas asimétricas se preparan usualmente mediante un proceso de inversión de fases, como el descrito en la Patente de los Estados Unidos número 3.133.132. La permeabilidad o capacidad de membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial es inversamente proporcional al espesor de la capa superficial cuando la resistencia desde el interior muy poroso es mínima. Por lo tanto, la capa superficial debe ser lo más fina posible, preferiblemente del orden de 100 nm, para conseguir una permeabilidad o capacidad razonable de la membrana. Sin embargo, si se reduce el espesor de la capa superficial, es más difícil eliminar los poros o defectos. Así, una gran proporción de las membranas comerciales de separación de gases usadas actualmente son membranas compuestas, esto es, tienen una capa fina de recubrimiento aplicada sobre una membrana soporte asimétrica para sellar poros o defectos de la superficie y obtener una selectividad adecuada con una capacidad conveniente. Todavía hay posibilidad de conseguir mejoras para producir membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial exenta de defectos.

En la Patente de los Estados Unidos número 4.902.422 se describe un método de evaporación forzada para preparar membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial. En este método, se requiere evaporar un disolvente volátil en la solución de colada, en la superficie de la membrana, antes de sumergir la membrana creciente en un baño de coagulación. Esta etapa incrementa la concentración de polímero en la superficie de la membrana y origina la formación de una capa superficial exenta de defectos. El período de evaporación requerido es largo, esto es, 15 a 30 segundos, y limita su uso para preparar membranas planas y fibras huecas en las que el tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire es bastante corto. Otro inconveniente de este método es que usa compuestos orgánicos volátiles que pueden causar problemas medioambientales y de salud de los trabajadores. También, puesto que como disolvente volátil se usan comúnmente hidrocarburos clorados, no se puede usar agua como medio de coagulación debido a su inmiscibilidad mutua.

Otro método de preparar membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial exenta de defectos usando disolventes no volátiles comunes se basa en un método de separación retardada. En este método, se retrasa la separación de fases inducida por difusión, que se produce en el baño de coagulación. Después de sumergir una membrana creciente en un baño de un no disolvente, la salida de disolvente es mayor que la entrada de no disolvente y hay un aumento de concentración en la superficie de la membrana. Este método se usó para la preparación de membranas planas y fibras huecas usando un método de coagulación de dos baños (J. A. Van't Hof *et al.*, J. Membrane Sci., 70, 17-30, 1992). Este método se puede usar con un solo baño compuesto de dos capas inmiscibles de dos baños distintos. En cuanto a las capas inmiscibles, hay limitaciones debido a la penetración de una capa líquida en la otra. En el método de dos baños, hay limitaciones debido al hecho de que la membrana no coagula antes de salir del primer baño. También es difícil transportar la membrana al segundo baño sin dañarla. Este método también está limitado dado el tiempo de residencia de la región densa de la capa superficial que es insuficiente para una colada continua.

La Patente de los Estados Unidos número 5.141.642 describe también una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que tiene buena permeabilidad y selectividad de gases. En particular, esta patente describe un método de separación retardada para preparar dichas membranas y que resuelve algunas de las limitaciones del método anterior puesto que la formación y coagulación de la capa superficial se produce en el mismo baño de no disolvente. En esta patente no se describen los detalles de la formación de la capa superficial. Sin embargo, es sabido que este método es muy sensible a la velocidad de coagulación, como se indica en la Patente de los Estados Unidos número 4.460.526. Es necesario seleccionar cuidadosamente el sistema de polímero/disolvente/no disolvente y se debe controlar cuidadosamente la coagulación. Se da un ejemplo de un método de hilado de fibras huecas húmedas-secas usando un polímero de poliimida con clorofenol como disolvente y coagulando en una mezcla 65:35 en peso de etanol/agua. Otro inconveniente inherente a este método es que requiere un método de secado por intercambio del disolvente para evitar el colapso de la capa de transición debajo de la capa superficial. La membrana se coloca primero en un baño de etanol para eliminar completamente el líquido de coagulación y después se coloca en un baño de hexano para extraer el etanol antes de secarla al aire. Estas últimas etapas incrementan los costes y complejidad de la preparación de la membrana.

Las poliimidias se pueden dividir en dos grupos principales: las que pueden ser disueltas por ciertos disolventes orgánicos y las que no pueden ser disueltas. Las membranas asimétricas se pueden preparar a partir de ambos grupos. Las membranas del primer grupo se pueden preparar por colada directa. Las membranas del segundo grupo se preparan a partir de un precursor de la poliimida denominado poli(ácido ámico) que se puede disolver en disolventes orgánicos

permitiendo la colada de la membrana. Después de la colada, la membrana de poli(ácido ámico) se convierte en membrana de poliimida mediante un tratamiento térmico o un tratamiento químico.

La Patente de los Estados Unidos número 4.113.628 describe un método para preparar membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial a partir de soluciones de colada de poli(ácido ámico). La colada se hace en un baño de un no disolvente que también convierte químicamente el poli(ácido ámico) en una poliimida. La capa superficial se forma por separación retardada con una velocidad lenta de coagulación. Estas membranas han demostrado una buena selectividad de la penetración de gas H_2 con respecto a CH_4 . Sin embargo, la penetración de H_2 es baja, lo cual indica que se obtiene una capa superficial relativamente gruesa usando dicho método. Este inconveniente limita considerablemente la utilidad de estas membranas. En esta patente también se describe un método para la preparación de membranas laminares planas pequeñas. La preparación continua de cantidades grandes de membranas usando este método está limitada por los costes y complejidad de la regeneración del baño de reacción del no disolvente y los problemas habituales asociados con el método de separación retardada.

Cranford *et al.* describen en Journal of Membrane Science, 165, 231-240 (1999), membranas de polieterimida/polivinilpirrolidona para la penetración de vapores. Estas membranas se preparan a partir de una mezcla de polieterimida (PEI) y polivinilpirrolidona (PVP) de acuerdo con una técnica de inversión de fases húmedas. La polieterimida se solubiliza en realidad en un disolvente orgánico, como N-metilpirrolidona (NMP). Sin embargo, las membranas descritas en este documento no son resistentes a disolventes.

Huang *et al.* describen en Journal of Applied Polymer Science, 85, 139-152 (2002), membranas de poliimida que pueden ser útiles para eliminar agua de mezclas de agua/compuestos orgánicos. Estas membranas se preparan imidizando tubos capilares obtenidos a partir de una solución que incluye un poli(ácido ámico) disuelto en un disolvente orgánico. Sin embargo, estas membranas proporcionan una selectividad baja en el caso de ácido acético/agua. Además, las propiedades mecánicas de estas membranas no son adecuadas puesto que las membranas son demasiado quebradizas y frágiles para su uso práctico.

En las Patentes de los Estados Unidos números 5.725.769 y 5.753.008 se describen métodos para la preparación de membranas microporosas asimétricas resistentes a disolventes. Las membranas asimétricas preparadas de acuerdo con estos dos últimas patentes requieren una capa de recubrimiento que proporciona una selectividad adecuada para aplicaciones de gases o vapores. Desafortunadamente, esta capa de recubrimiento incrementa el coste y hace más tediosa la producción de estas membranas. También, se pueden producir fallos operativos debido a la exfoliación de la capa de recubrimiento de la membrana soporte asimétrica por diversas razones, como diferencias en propiedades de absorción y dilatación térmica de las dos capas. En muchos casos, la capa de recubrimiento limita la gama de condiciones operativas de la membrana.

En la Patente de los Estados Unidos número 6.497.747 se describen membranas densas de poliimida resistentes a disolventes. Sin embargo, esta última patente no describe ni sugiere cómo preparar membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial.

En el documento EP 761 291 se describen membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial. En la Patente de los Estados Unidos número 6.497.747 se describen otras membranas compuestas.

Compendio de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y un método de producirla que resuelva los inconvenientes antes mencionados.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial exenta de defectos y que se puede usar en aplicaciones industriales, así como un método de producirla.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que es resistente a disolventes, exenta de defectos y no frágil ni quebradiza, así como un método de producirla.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método simple y económico para producir membranas asimétricas que tienen integralmente una capa superficial exenta de defectos y resistente a disolventes.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que comprende una poliimida y otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polietertercetonas sulfonadas y mezclas de las mismas, en la que la membrana es sustancialmente insoluble en un disolvente orgánico y está sustancialmente exenta de defectos.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que comprende:

- una poliimida obtenida mediante curado de un poli(ácido ámico), obteniéndose el citado poli(ácido ámico) por reacción del dianhídrido benzofenonatetracarboxílico con una diamina monómera, y

ES 2 309 525 T3

- otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polieteretercetonas sulfonadas y mezclas de las mismas,

siendo la citada membrana sustancialmente insoluble en un disolvente orgánico y sustancialmente exenta de defectos.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que comprende:

- una poliimida obtenida mediante curado de un poli(ácido ámico), obteniéndose el citado poli(ácido ámico) por reacción del dianhídrido benzofenonatetracarboxílico con una diamina monómera, y
- otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polieteretercetonas sulfonadas, poli(óxidos de fenileno) sulfonados, polisulfonas sulfonadas, polietersulfonas sulfonadas, polifenilquinoxalinas sulfonadas y mezclas de las mismas,

siendo la citada membrana sustancialmente insoluble en un disolvente orgánico y sustancialmente exenta de defectos.

El solicitante ha encontrado que las membranas antes mencionadas tienen propiedades interesantes puesto que son resistentes a disolventes, están exentas de defectos y no son quebradizas ni frágiles. Además, estas membranas tienen excelentes selectividades de separación de vapores. En vista de estas propiedades, las membranas de la invención se pueden usar para diversas aplicaciones industriales.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un método de producir una membrana asimétrica de poliimida que tiene integralmente una capa superficial, método que comprende las etapas de:

- extrudir una solución de colada que comprende un poli(ácido ámico) y otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polieteretercetonas sulfonadas y mezclas de las mismas, y un primer disolvente orgánico, a través del anillo de una hilera a una velocidad determinada usando un coagulante interior que comprende agua, para formar una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que contiene el citado poli(ácido ámico),
- coagular la membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial, obtenida en la etapa (a), en un baño de agua que tiene una temperatura determinada,
- lavar con agua la membrana coagulada, para eliminar el citado primer disolvente orgánico,
- secar la membrana lavada, y
- curar la membrana seca, para obtener la membrana de poliimida,

con lo que la membrana de poliimida es sustancialmente insoluble en un segundo disolvente orgánico y está sustancialmente exenta de defectos.

De acuerdo con un quinto aspecto de la invención, se proporciona un método de producir una membrana asimétrica de poliimida que tiene integralmente una capa superficial, método que comprende las etapas de:

- extrudir una solución de colada que comprende un poli(ácido ámico) obtenido por reacción de dianhídrido benzofenonatetracarboxílico con una diamina monómera, y un primer disolvente orgánico, a través del anillo de una hilera a una velocidad determinada usando un coagulante interior que comprende agua, para formar una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que contiene el citado poli(ácido ámico),
- coagular la membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial, obtenida en la etapa (a), en un baño de agua que tiene una temperatura determinada,
- lavar con agua la membrana coagulada, para eliminar el citado primer disolvente orgánico,
- secar la membrana lavada, y
- curar la membrana seca, para obtener la membrana de poliimida,

con lo que la membrana de poliimida es sustancialmente insoluble en un segundo disolvente orgánico y está sustancialmente exenta de defectos.

El solicitante ha encontrado que, usando los métodos antes mencionados, es posible obtener una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial exenta sustancialmente de defectos y resistente a disolventes. Estos métodos permiten obtener membranas que se pueden usar en aplicaciones industriales puesto que no son quebradizas ni frágiles. Además, en estos métodos, las membranas del poli(ácido ámico) intermedio obtenidas se lavan en agua.

Estos métodos evitan el uso de un proceso de intercambio del disolvente, que comprende el lavado posterior con uno o más disolventes orgánicos para evitar el colapso de los poros en la capa superficial. En realidad, usando estos métodos es posible obtener una capa superficial fina en las membranas lavando con agua, sin necesidad de lavar con un disolvente orgánico. El solicitante también ha encontrado que es posible usar agua como disolvente de lavado, sin reducir las propiedades mecánicas de la membrana de poli(ácido ámico).

En la presente memoria, la expresión “sustancialmente insoluble en un disolvente orgánico” referida a las membranas de la invención se refiere a una membrana que no se disuelve en el disolvente orgánico. Preferiblemente dicha membrana es resistente en el disolvente orgánico durante un período de por lo menos 100 horas, más preferiblemente de por lo menos 1.000 horas. Preferiblemente la membrana no pierde sus propiedades incluso después de 100 horas, más preferiblemente después de 1.000 horas de utilización a una temperatura de por lo menos 140°C.

En las membranas de la invención, el otro polímero es preferiblemente polivinilpirrolidona. Igualmente, en los métodos de la invención, cuando está presente el otro polímero, éste es preferiblemente polivinilpirrolidona. La polivinilpirrolidona puede tener un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000 g/mol y preferiblemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 g/mol. Se prefiere un peso molecular medio de aproximadamente 40.000 g/mol.

Las membranas de la invención o preparadas de acuerdo con los métodos de la invención pueden estar en forma de tubo capilar (o fibra hueca) que tiene una superficie interior y una superficie exterior. Así, la membrana puede comprender por lo menos un tubo capilar. Alternativamente, las membranas pueden comprender un haz de tubos capilares, teniendo cada tubo una superficie interior y una superficie exterior. El tubo o los tubos pueden tener un diámetro exterior mayor que 0,4 mm. Preferiblemente el diámetro exterior está en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 mm. El diámetro interior del tubo o de los tubos está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,5 mm y preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2,5 mm. El tubo o los tubos pueden tener también un espesor de pared en el intervalo de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,80 mm y preferiblemente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,50 mm.

Además, el tubo o los tubos pueden tener una pared con una densidad en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% de la densidad de una película fina que consta de la poliimida y el otro polímero. Preferiblemente la densidad de la pared varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 40% de la densidad de la película. La densidad de la película varía preferiblemente de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,5 g/cm³. El tubo o los tubos pueden tener una capa superficial sobre la superficie interior y/o una capa superficial sobre la superficie exterior. La capa superficial tiene preferiblemente una densidad similar a la densidad de una película densa correspondiente, variando preferiblemente la densidad de la película de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,5 g/cm³. Preferiblemente la capa superficial está sustancialmente exenta de defectos. El tubo o los tubos pueden tener una pared que comprende macrohuecos con un diámetro de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01 mm. Preferiblemente la pared tiene una estructura del tipo de encaje con poros que tienen un diámetro de aproximadamente 500 nm.

La capa superficial puede comprender una primera monocapa unida a las superficie y una segunda capa unida a la primera monocapa. Preferiblemente la primera capa comprende agregados de nódulos que tienen un espesor en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 nm. La segunda capa puede tener un espesor en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 nm. Preferiblemente la segunda capa comprende nódulos fusionados o una matriz polimérica fina. Los nódulos pueden tener un diámetro en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 nm. Los agregados de nódulos pueden comprender aproximadamente 5 a 20 nódulos fusionados.

Las membranas de la invención o preparadas de acuerdo con los métodos de la invención pueden tener una permeabilidad de vapor de agua de por lo menos 1×10^{-7} mol/m².s.Pa a una temperatura de aproximadamente 30 a aproximadamente 200°C. Preferiblemente la permeabilidad de vapor de agua es mayor que 4×10^{-7} mol/m².s.Pa a una temperatura de aproximadamente 80°C. Las membranas pueden tener una selectividad de la permeabilidad de vapores de por lo menos 50, preferiblemente de por lo menos 250, más preferiblemente de por lo menos 260 y aún más preferiblemente de por lo menos 290 en el caso de agua/etanol o agua/etanol y aceite de fusel, a una temperatura de aproximadamente 140°C. Alternativamente dicha selectividad puede variar de 250 a 500 y preferiblemente de 300 a 450 en el caso de agua/etanol o agua/etanol y aceite de fusel, a una temperatura de aproximadamente 140°C. En la presente memoria, la expresión “aceite de fusel” se refiere a una mezcla de alcoholes amílicos, propanoles y butanoles formada por destilación de licores fermentados. Las membranas pueden tener una selectividad de la permeabilidad de vapores de por lo menos 50, preferiblemente de por lo menos 250, más preferiblemente de por lo menos 290 y aún más preferiblemente de por lo menos 330 en el caso de agua/ácido acético, a una temperatura de aproximadamente 85°C. Alternativamente dicha selectividad puede variar de 250 a 500 y preferiblemente de 300 a 450 en el caso de agua/ácido acético, a una temperatura de aproximadamente 85°C.

Las membranas de la invención o preparadas de acuerdo con los métodos de la invención pueden tener una selectividad de la permeabilidad de vapores de por lo menos 50, preferiblemente de por lo menos 250 y más preferiblemente de por lo menos 290 en el caso de agua/compuestos presentes en la fase acuosa pirolítica de la corteza de troncos de árboles, a una temperatura de aproximadamente 135°C. Alternativamente dicha selectividad puede variar de 250 a 550 y preferiblemente de 300 a 500 en el caso de agua/compuestos presentes en la fase acuosa pirolítica de la corteza de troncos de árboles, a una temperatura de aproximadamente 135°C. Las membranas pueden tener una selectividad de la permeabilidad de gases de por lo menos 5,0 y preferiblemente de por lo menos 6,0 en el caso de O₂/N₂, a una

temperatura de aproximadamente 20°C. Las membranas, cuando están secas, pueden tener una resistencia a la tracción de por lo menos 1,5 kg/mm² y preferiblemente de por lo menos 1,8 kg/mm² a 25°C. Las membranas, cuando están saturadas con agua, pueden tener una resistencia a la tracción de por lo menos 1,5 kg/mm² y preferiblemente de por lo menos 1,7 kg/mm² a 25°C. Las membranas, cuando están saturadas con etanol, pueden tener una resistencia a la tracción de por lo menos 1,0 kg/mm² y preferiblemente de por lo menos 1,35 kg/mm² a 25°C. Las membranas, cuando están saturadas con NMP, pueden tener una resistencia a la tracción de por lo menos 0,5 kg/mm² y preferiblemente de por lo menos 0,95 kg/mm² a 25°C.

Las membranas de la invención o preparadas de acuerdo con los métodos de la invención, cuando están secas, pueden tener un alargamiento en la rotura de por lo menos 15%, preferiblemente de por lo menos 30% a 25°C. Las membranas, cuando están saturadas con agua, pueden tener un alargamiento en la rotura de aproximadamente 20% a 25°C. Las membranas, cuando están saturadas con etanol, pueden tener un alargamiento en la rotura de aproximadamente 25% a 25°C. Las membranas, cuando están saturadas con NMP, pueden tener un alargamiento en la rotura de aproximadamente 30% a 25°C. Las membranas pueden ser estables térmicamente a una temperatura de hasta 250°C y más preferiblemente de hasta 350°C. Las membranas pueden tener una estabilidad hidrolítica conveniente por lo que se evita la rotura de las cadenas de la poliimida.

El disolvente orgánico en el que la membrana de la invención es insoluble se puede seleccionar del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetil sulfóxido, alcoholes C₁-C₆ (preferiblemente metanol, etanol, propanol y butanol), ácidos carboxílicos C₁-C₆ (preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico), aldehídos C₁-C₇ (preferiblemente formaldehído y furfural), cetonas C₃-C₈ (preferiblemente acetona, propanona y butanona), fenoles C₆-C₈ (preferiblemente cresol y guayacol), ésteres C₃-C₁₀ (preferiblemente acetato de metilo y propionato de metilo), alcanos C₅-C₁₂ (preferiblemente octano), aminas C₁-C₄ (preferiblemente metilamina), amidas C₁-C₄ (preferiblemente acetamida) y mezclas de estos disolventes. Se prefieren particularmente N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilsulfóxido. El disolvente preferido es N-metilpirrolidona.

En la membrana de acuerdo con el primer aspecto de la invención, la poliimida se puede obtener curando un poli(ácido ámico). Por otro lado, el poli(ácido ámico) se puede obtener por reacción de un dianhídrido monómero con una diamina monómera. El poli(ácido ámico) usado en el método de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención se puede preparar por reacción de un dianhídrido monómero con una diamina monómera.

En la membrana o métodos de la invención, cuando la poliimida se obtiene mediante curado de un poli(ácido ámico) preparado por reacción de una diamina monómera con un dianhídrido monómero, este último se puede seleccionar del grupo que consiste en dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA), dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido bifeniltetracarboxílico (BPDA), dianhídrido fenilhexafluoropropanodicarboxílico (6FDA), dianhídrido difenilsulfonatetracarboxílico (DSDA), anhídrido oxidiftálico (ODPA) y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el dianhídrido monómero se selecciona del grupo que consiste en dianhídrido benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido piromelítico y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el dianhídrido monómero es dianhídrido benzofenonatetracarboxílico. La diamina monómera se puede seleccionar del grupo que consiste en oxidianilina (ODA), diaminodifenilsulfona (DDS), bis(aminofenil)hexafluoropropano (bis-A-AF), bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona (BAPS), bis(aminofenoxi)benceno (TPE) y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la diamina monómera se selecciona del grupo que consiste en oxidianilina, diaminodifenilsulfona, bis(aminofenoxi)benceno y mezclas de los mismos. Ejemplos de combinaciones preferidas de dianhídrido monómero y diamina monómera son: dianhídrido benzofenonatetracarboxílico y oxidianilina, dianhídrido piromelítico y bis(aminofenoxi)benceno, dianhídrido piromelítico y oxidianilina y dianhídrido benzofenonatetracarboxílico y diaminodifenilsulfona.

En los métodos de la invención, el primer disolvente orgánico se puede seleccionar del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida y mezclas de las mismas. El disolvente preferido es N-metilpirrolidona. El primer disolvente orgánico puede estar presente en la solución en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 90% en peso, basado en peso total de la solución. La cantidad de disolvente orgánico varía preferiblemente de 60 a 80% en peso y más preferiblemente de 65 a 75% en peso. En estos métodos, el poli(ácido ámico) puede estar presente en la solución en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso, basado en el peso total de la solución. La cantidad de poli(ácido ámico) varía preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 20% en peso.

En los métodos de la invención, cuando se hilaba la membrana, la velocidad predeterminada de hilado puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 cm/s y preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 cm/s. Preferiblemente se usa un coagulante interior que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ml/min. Preferiblemente se usa un coagulante interior que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ml/min y más preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 ml/min. El coagulante interior puede estar a una temperatura de 0 a 80°C y preferiblemente a aproximadamente 20°C. El coagulante interior preferido es agua. La membrana se coagula preferiblemente en un baño de agua que tiene una temperatura predeterminada en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 80°C. Preferiblemente la temperatura predeterminada del baño varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 40°C. Alternativamente, el agua puede estar a la temperatura ambiente.

En la etapa (c) de los métodos antes mencionados, la membrana se puede lavar y remojar en agua durante un período de por lo menos 0,1 horas, preferiblemente de por lo menos 0,6 horas, más preferiblemente de por lo menos 1,0 hora y aún más preferiblemente de por lo menos 4,0 horas. La temperatura del agua en la etapa (c) puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 50°C, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25°C y más preferiblemente de aproximadamente 20°C. Alternativamente, el agua puede estar a la temperatura ambiente. Ventajosamente, el interior y el exterior de la membrana se lavan con agua. Además, preferiblemente la membrana se drena antes del secado. En la etapa (c), se puede recuperar el disolvente. La etapa (e) se realiza colocando la membrana en un horno, calentando la membrana y purgando con un gas inerte. Preferiblemente la membrana se calienta gradualmente hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 400°C. Más preferiblemente la membrana se calienta del modo siguiente:

- (i) calentando la membrana a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2°C/min desde la temperatura ambiente hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 160°C,
- (ii) calentando después la membrana a una temperatura constante en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 160°C durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 horas,
- (iii) calentando después la membrana a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 300°C,
- (iv) calentando después la membrana a una temperatura constante en el intervalo de aproximadamente 250 a aproximadamente 300°C durante un período en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 horas, y
- (v) enfriando la membrana a temperatura ambiente durante un período en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 horas.

En los métodos de la invención, la solución de colada puede contener también un no disolvente. Preferiblemente el no disolvente está presente en la solución en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 30,0% en peso, basado en el peso total de la solución. Se prefiere una cantidad de no disolvente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 20% en peso. Preferiblemente el no disolvente se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, etanol, glicerol, agua, metanol, ácido acético, ácido propiónico y mezclas de los mismos. El no disolvente más preferido es glicerol.

El segundo disolvente orgánico usado en los métodos de la invención se puede seleccionar del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, alcoholes C₁-C₆ (preferiblemente metanol, etanol, propanol y butanol), ácidos carboxílicos C₁-C₆ (preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico), aldehídos C₁-C₇ (preferiblemente formaldehído y furfural), cetonas C₃-C₈ (preferiblemente acetona, propanona y butanona), fenoles C₆-C₈ (preferiblemente cresol y guayacol), ésteres C₃-C₁₀ (preferiblemente acetato de metilo y propionato de metilo), alcanos C₅-C₁₂ (preferiblemente octano), aminas C₁-C₄ (preferiblemente metilamina), amidas C₁-C₄ (preferiblemente acetamida) y mezclas de los mismos.

En el método de acuerdo con el quinto aspecto de la invención, la solución de colada puede contener además otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polieteretercetonas, polieteretercetonas sulfonadas, poli(óxidos de fenileno) sulfonados, polisulfonas sulfonadas, polietersulfonas sulfonadas, polifenilquinoxalinas sulfonadas y mezclas de estos polímeros. Este otro polímero puede estar presente en la solución en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 60,0% en peso y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25,0% en peso, basado en el peso total de la solución. Se prefiere una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0% en peso. Preferiblemente el otro polímero es polivinilpirrolidona.

Las membranas de la invención o preparadas de acuerdo con los métodos de la invención son útiles para deshidratar una solución que comprende agua y un compuesto orgánico. Algunos ejemplos, aunque no limitativos, son compuestos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en ácidos orgánicos (como ácido acético), alcoholes (como etanol y propanol), acetato de etilo, mezclas complejas (como fases acuosas pirolíticas que contienen cientos de compuestos orgánicos) y mezclas de estos compuestos. Preferiblemente el disolvente orgánico es ácido acético o etanol. La solución puede comprender 1 a 99% y preferiblemente 10 a 96% en peso de agua, basado en el peso total de la solución. La solución puede comprender 1 a 99% y preferiblemente 4 a 90% en peso del disolvente orgánico, basado en el peso total de la solución.

Las membranas de la invención o preparadas de acuerdo con los métodos de la invención también se pueden usar para concentrar una solución que comprende un compuesto orgánico y agua, recuperar un compuesto orgánico de una corriente de vapor acuoso, tratamiento de agua, incrementar la fuerza directriz de una reacción química eliminando vapor de agua del reactor en el que se realiza la reacción, reducir emisiones de compuestos orgánicos, reducir consumos de energía o mejorar el rendimiento de secadores de madera. También pueden ser útiles en un proceso Fischer-Tropsch o en un proceso para la producción de gas de síntesis.

Breve descripción de los dibujos

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes más fácilmente por la siguiente descripción de realizaciones preferidas ilustradas por medio de ejemplos en los dibujos adjuntos en los que:

la Figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de una membrana de acuerdo con una realización preferida de la invención,

la Figura 2 es una fotografía obtenida por SEM (microscopia electrónica de barrido) de una membrana de acuerdo con otra realización preferida de la invención,

la Figura 3 es una fotografía obtenida por SEM (microscopia electrónica de barrido) de una membrana de acuerdo con otra realización preferida de la invención,

la Figura 4 es una fotografía obtenida por SEM (microscopia electrónica de barrido) de una membrana de acuerdo con otra realización preferida de la invención,

la Figura 5 es una vista esquemática de un aparato que usa una membrana de acuerdo con una realización preferida de la invención,

la Figura 6 es un gráfico obtenido de un ensayo de rendimiento realizado con una membrana de acuerdo con una realización preferida de la invención, ensayo que ha sido realizado durante un período continuo de tiempo,

la Figura 7 es otro gráfico obtenido del ensayo realizado con la membrana ensayada en el gráfico de la Figura 6, y

la Figura 8 es otro gráfico obtenido del ensayo realizado con la membrana ensayada en el gráfico de la Figura 6.

Descripción de realizaciones preferidas

La presente invención se entenderá más fácilmente por referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Como se ilustra en la Figura 1, la capa superficial está compuesta de una monocapa de agregados de nódulos con un espesor de 70-200 nm. Una capa densa con un espesor de 10-20 nm recubre la monocapa de agregados de nódulos. La capa densa puede estar compuesta de nódulos fusionados o de una matriz polimérica densa fina. Esta capa y los nódulos son densos y tienen propiedades de permeabilidad esencialmente iguales que películas densas del material polimérico del que están compuestos. Los nódulos tienen un diámetro de 10-100 nm. Los agregados de nódulos están compuestos de 5-20 nódulos fusionados. La unidad constituyente básica son agregados de nódulos. El interior muy poroso de la membrana puede tener una estructura similar a la de una banda continua tridimensional. Los agregados de nódulos se fusionan entre sí linealmente formando el enhebrado de la estructura similar a una banda continua. La región por debajo de la capa superficial puede ser una región de agregados poco cohesionados de nódulos. Los agregados de nódulos de la región por debajo de la capa superficial están fusionados parcialmente entre sí. El interior de la membrana puede estar compuesta de macrohuecos con un diámetro de 0,01 mm y una estructura del tipo de encaje con diámetro de los poros de 500 nm.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos describen cómo preparar las soluciones de colada de poli(ácido ámico) y los tubos capilares y membranas de la invención.

*Soluciones de colada**Solución A de colada*

Se preparó una solución de 19% en peso de un poli(ácido ámico) (PAA) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido benzofenonetetracarboxílico (BTDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se añadió a la solución de PAA una solución que contenía 50% en peso de polivinilpirrolidona (PVP) en NMP. Después se añadió a la solución glicerol (GLY) y NMP. La solución final tenía una composición de 13/1/17/69 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP. Antes del proceso de colada, se mezcló la solución durante un período de aproximadamente 12 horas.

Solución B de colada

Se preparó esta solución de acuerdo con el mismo protocolo mencionado anteriormente para la solución A de colada con la excepción de que las proporciones fueron diferentes para proporcionar una solución final que tenía una composición de 12/1/20/67 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP.

ES 2 309 525 T3

Solución C de colada

Se preparó una solución de 20% en peso de un poli(ácido ámico) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente.

Solución D de colada

Se preparó una solución de 22% en peso de un poli(ácido ámico) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se preparó una solución de 19% en peso de SPEEK (una polietere tercetona sulfonada particular) en NMP como disolvente. Se mezclaron las dos soluciones y agua para proporcionar una solución final homogénea que tenía una composición de 16,0/3,9/5,9/74,2 en peso de PAA/SPEEK/H₂O/NMP.

Solución E de colada

Se preparó una solución de 20% en peso de un poli(ácido ámico) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se preparó una solución de 25% en peso de SPEEK en NMP como disolvente. Se mezclaron las dos soluciones para proporcionar una solución final homogénea que tenía una composición de 4,9/18,6/76,5 en peso de PAA/SPEEK/NMP.

Solución F de colada

Se preparó una solución de 25% en peso de SPEEK en N-metilpirrolidona como disolvente. Después de mezclar durante un período de aproximadamente 48 horas, se obtuvo una solución transparente homogénea.

Solución G de colada

Se preparó una solución de 20% en peso de un poli(ácido ámico) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se neutralizó el polímero de SPEEK con una solución de NaOH para reemplazar el ion hidrógeno por ion sodio. Se colocó el polímero neutralizado (SPEEK-Na⁺) en un horno a 60°C hasta secarlo. Después se disolvió en NMP para formar una solución de 15% en peso de SPEEK-Na⁺. Se mezcló esta solución con la solución de PAA y NMP para proporcionar una solución homogénea final que tenía una composición de 7,8/7,5/84,7 en peso de PAA/SPEEK-Na⁺/NMP.

Solución H de colada

Se preparó esta solución de acuerdo con el mismo protocolo mencionado anteriormente para la solución A de colada con la excepción de que las proporciones fueron diferentes para proporcionar una solución final que tenía una composición de 15/1/16/68 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP.

Solución I de colada

Se preparó una solución de 22% en peso de un poli(ácido ámico) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido benzofenonatetracarboxílico (BTDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se preparó una solución de 19% en peso de SPEEK en NMP como disolvente. Se mezclaron las dos soluciones y agua para proporcionar una solución final homogénea que tenía una composición de 16/1/5/78 en peso de PAA/SPEEK/H₂O/NMP.

Solución J de colada

Se preparó una solución de 20% en peso de un poli(ácido ámico) (PAA) a partir de dianhídrido piromelítico (PMDA) y oxidianilina (ODA) y diaminodifenilsulfona (DDS) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Las relaciones molares de PMDA:ODA:DDS fueron 1,005:0,8:0,2. Se añadió a la solución de PAA una solución que contenía 50% en peso de polivinilpirrolidona (PVP) en NMP. Después se añadió a la solución glicerol (GLY) y NMP. La solución final tenía una composición de 16/2/18/64 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP. Antes del proceso de colada, se mezcló la solución durante un período de 12 horas.

Solución K de colada

Se preparó una solución de 18% en peso de un poli(ácido ámico) (PAA) a partir de dianhídrido bifeniltetracarboxílico (BPDA) y oxidianilina (ODA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se añadió a la solución de PAA una solución que contenía 50% en peso de polivinilpirrolidona (PVP) en NMP. Después se añadió a la solución glicerol (GLY) y NMP. La solución final tenía una composición de 13/1/13/73 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP. Antes del proceso de colada, se mezcló la solución durante un período de 12 horas.

ES 2 309 525 T3

Solución L de colada

Se preparó una solución de 24% en peso de un poli(ácido ámico) (PAA) a partir de dianhídrido piromelítico (PMDA) y 1,3-bis(aminofenoxi)benceno (TPE-R) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se añadió a la solución de PAA una solución que contenía 50% en peso de polivinilpirrolidona (PVP) en NMP. Después se añadió a la solución glicerol (GLY) y NMP. La solución final tenía una composición de 21/2/14/63 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP. Antes del proceso de colada, se mezcló la solución durante un período de 12 horas.

Solución M de colada

Se preparó una solución de 21% en peso de un poli(ácido ámico) (PAA) a partir de 4,4'-diaminodifenil éter (ODA) y dianhídrido piromelítico (PMDA) en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Se añadió glicerol a la solución. La solución final tenía una composición de 17/20/63 en peso de PAA/GLY/NMP. Se mezcló la solución durante un período de 12 horas.

Solución N de colada

Se preparó esta solución de acuerdo con el procedimiento descrito para la solución A de colada con la excepción de que las proporciones fueron diferentes para proporcionar una solución final que tenía una composición de 17/1/16/68 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP.

Solución O de colada

Se preparó esta solución de acuerdo con el procedimiento descrito para la solución A de colada con la excepción de que las proporciones fueron diferentes para proporcionar una solución final que tenía una composición de 15/1/17/67 en peso de PAA/PVP/GLY/NMP.

Tubos capilares

Se prepararon los siguientes tubos capilares a partir de las soluciones de colada antes mencionadas. Se debe indicar que los tubos capilares de la invención por sí mismos pueden ser considerados como membranas. En otros casos, se unieron varios tubos capilares para formar una membrana (véanse las membranas A, B y H a N).

Tubo capilar A

Se extruyó la solución A de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 12 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 4 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 6 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 30°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 2,2 mm y un espesor de pared de 0,3 mm.

Tubo capilar B

Se extruyó la solución B de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 14 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 6 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 3 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 30°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 2,4 mm y un espesor de pared de 0,4 mm.

ES 2 309 525 T3

Tubo capilar C

Se extruyó la solución H de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 10 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 4 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 7 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 30°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 2,1 mm y un espesor de pared de 0,4 mm.

Tubo capilar D

Se extruyó la solución I de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 7 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 6 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 3 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 40°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 2,0 mm y un espesor de pared de 0,3 mm.

Tubo capilar E

Se extruyó la solución J de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 75% en peso de agua y 25% en peso de glicerol a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 12 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 4 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 7 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 19°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 385°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 385°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 1,8 mm y un espesor de pared de 0,2 mm.

Tubo capilar F

Se extruyó la solución K de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 18 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 4 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 7 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 20°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 2,0 mm y un espesor de pared de 0,2 mm.

Tubo capilar G

Se extruyó la solución L de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 6 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 5 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 13 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 20°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 1,5 mm y un espesor de pared de 0,3 mm.

ES 2 309 525 T3

Tubo capilar H

Se extruyó la solución M de colada a través de una hilera de tubo en orificio usando una solución de 100% de agua a 20°C como coagulante interno. Se controló el caudal del coagulante interno a 9 ml/min. El tubo capilar se hiló a una velocidad de 5 cm/s con un tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire de 6 segundos. La membrana se coaguló en un baño de 100% de agua a 20°C. La membrana se lavó después con agua a temperatura ambiente durante 2 a 4 horas hasta que se completó sustancialmente la extracción del disolvente y glicerol residuales. Después la membrana se secó al aire. Después la membrana se imidizó colocando el tubo capilar en un horno con una purga de nitrógeno. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 310°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 310°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La membrana resultante de poliimida/PVP tenía un diámetro exterior de 1,9 mm y un espesor de pared de 0,25 mm.

Tubo capilar I

Se preparó este tubo capilar de acuerdo con el procedimiento descrito para el tubo capilar A con la excepción de que se usó la solución N de colada en lugar de la solución A de colada. El tubo capilar I tenía un diámetro exterior de 2,0 mm y un espesor de pared de 0,21 mm.

Tubo capilar J

Se preparó el tubo capilar J de acuerdo con el procedimiento descrito para el tubo capilar A con las siguientes excepciones: La solución de colada usada fue la solución O de colada y la temperatura de hilado fue 35°C. El caudal del coagulante interno se controló a 8 ml/min. La velocidad de hilado del tubo capilar fue 7,0 cm/s. El tiempo de residencia en el espacio intermedio de aire fue 4 segundos. El tubo capilar J tenía un diámetro exterior de 1,60 mm y un espesor de pared de 0,28 mm.

Membranas

Se prepararon las siguientes membranas con los tubos capilares y las soluciones de colada antes mencionados. La Tabla 1 resume la composición de las membranas y tubos capilares.

Membrana A

Se envolvió un haz de 31 tubos capilares A con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 1,4 m de longitud con una superficie de la membrana de 0,26 m².

Membrana B

Se envolvió un haz de 58 tubos capilares B con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 1,1 m de longitud con una superficie de la membrana de 0,40 m².

Membranas C, D, E, F y G

Las soluciones de colada C, D, E, F y G, respectivamente, se colaron-hilaron sobre placas de vidrio para proporcionar las membranas C, D, E, F y G. Las membranas densas sobre las placas de vidrio se secaron a 60°C en aire durante una noche. Después se colocaron en un horno con una purga de gas N₂. El ciclo de temperaturas fue el siguiente: calentamiento gradual hasta 150°C durante un período de 3 horas, mantenimiento a 150°C durante 1 hora, calentamiento gradual hasta 250°C durante un período de 2 horas, mantenimiento a 250°C durante 1 hora y enfriamiento gradual hasta la temperatura ambiente durante 4 horas. Las membranas se separaron de las placas de vidrio remojándolas en un baño de agua. El espesor de las membranas densas secas varió de 0,022 a 0,035 mm.

Membrana H

Se envolvió un haz de 5 tubos capilares C con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 23 cm de longitud con una superficie de la membrana de 61 cm².

ES 2 309 525 T3

Membrana I

Se envolvió un haz de 35 tubos capilares D con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 1,3 m de longitud con una superficie de la membrana de 0,25 m².

Membrana J

Se envolvió un haz de 9 tubos capilares E con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 21 cm de longitud con una superficie de la membrana de 98 cm².

Membrana K

Se envolvió un haz de 20 tubos capilares F con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 20 cm de longitud con una superficie de la membrana de 66 cm².

Membrana L

Se envolvió un haz de 10 tubos capilares G con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 19 cm de longitud con una superficie de la membrana de 71 cm².

Membrana M

Se envolvió un haz de 7 tubos capilares H con una resina epoxídica para formar un haz de tubos capilares de 21,5 cm de longitud con una superficie de la membrana de 74 cm².

Membrana N

Se preparó la membrana N a partir de un haz de 52 tubos capilares I, que se envolvieron para formar un haz de tubos capilares de 1,52 m de longitud con una superficie de la membrana de 0,43 m².

TABLA 1

Membranas	Tubos capilares	Soluciones de colada
A	A	A
B	B	B
C	---	C
D	---	D
E	---	E
F	---	F
G	---	G
H	C	H
I	D	I
J	E	J
K	F	K
L	G	L
M	H	M
N	I	N
---	J	O

ES 2 309 525 T3

Experimentos

Se realizaron los siguientes experimentos usando las membranas y tubos capilares antes mencionados

5 Experimento 1

Se ensayó la membrana A con una corriente gaseosa de alimentación a 140°C compuesta de 22% en peso de agua, 68% en peso de etanol y 10% en peso de aceite de fusel. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 4,5 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo de un condensador del permeado enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 200 kPa y hubo una pérdida de presión despreciable a través del módulo de la membrana. Los resultados se dan en las tablas 2 y 3.

Experimento 2

15 Se ensayó la membrana B con una corriente gaseosa de alimentación a 95°C compuesta de 95% en peso de agua y 5% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 7,5 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador del permeado enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 24 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en las Tablas 2, 3 y 5.

20 Experimento 3

Se ensayó la membrana B con una corriente gaseosa de alimentación a 135°C compuesta de 90% en peso de agua y 10% en peso de compuestos orgánicos. Esta corriente de alimentación era una corriente acuosa obtenida como subproducto en un proceso de pirólisis de corteza de troncos de madera y contenía cientos de compuestos orgánicos. La mayor parte de los compuestos orgánicos era ácido acético, hidroxipropanona y furfural. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 7,1 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 29 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua.

30 Los experimentos se realizaron en continuo hasta obtener condiciones estacionarias y datos constantes de permeabilidad y selectividad, lo cual supuso 6-10 horas. Los resultados se dan en las Tablas 2 y 3.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

Tabla 2

Experimento	Mezcla tratada	Caudal de la alimentación (kg/h)	Caudal del permeado (kg/h)	Caudal del retenido (kg/h)	Concentración de agua en la alimentación (% en peso)	Concentración de agua en el permeado (% en peso)	Concentración de agua en el retenido (kg/h)
1	Agua/etanol/aceite de fusel	0,308	0,063	0,245	20	93,00	0,91
2	Agua/ácido acético	0,578	0,317	0,261	95	99,96	89,00
3	Agua/compuestos de pirólisis	0,473	0,355	0,118	90	99,86	65,00

Tabla 3

Experimento	Mezcla tratada	Permeabilidad al agua (mol/m ² .s.Pa) x 10 ⁻⁷	Selectividad de la permeabilidad (agua /compuestos orgánicos)
1	Agua/etanol/aceite de fusel	1,8	290
2	Agua/ácido acético	7,7	330
3	Agua/compuestos de pirólisis	7,5	390

ES 2 309 525 T3

Experimentos 4, 5, 6, 7 y 8

En los experimentos 4, 5, 6, 7 y 8 se colocaron las membranas C, D, E, F y G, respectivamente, en una celda de ensayo. La superficie expuesta de cada membrana era 27 cm². Estas membranas se ensayaron con una corriente gaseosa de alimentación a 85°C compuesta de 90% en peso de agua y 10% en peso de ácido acético. La presión del permeado se mantuvo en 4 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de alimentación se mantuvo en 35 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los experimentos se realizaron en continuo hasta obtener condiciones estacionarias y datos constantes de permeabilidad y selectividad, lo cual supuso 3-8 días. Los resultados de estos experimentos se dan en la Tabla 4.

TABLA 4

Experimento	Composición de la membrana (%)	Permeabilidad al agua (mol/m ² .s.Pa) x 10 ⁻¹³	Selectividad de la permeabilidad (agua/ácido acético)
4	PI (100)	3,19	290
5	PI/SPEEK (79/21)	2,94	290
6	PI/SPEEK (20/80)	1,08	340
7	SPEEK (100)	2,49	290
8	PI/SPEEK-Na ⁺ (49/51)	5,62	170

Experimento 9

Se ensayó la membrana H con una corriente gaseosa de alimentación a 85°C compuesta de 95% en peso de agua y 5% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 5 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 37 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Experimento 10

Se ensayó la membrana I con una corriente gaseosa de alimentación a 95°C compuesta de 95% en peso de agua y 5% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 8 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 34 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Experimento 11

Se ensayó la membrana J con una corriente gaseosa de alimentación a 85°C compuesta de 95% en peso de agua y 5% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 7,5 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 40 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Experimento 12

Se ensayó la membrana K con una corriente gaseosa de alimentación a 85°C compuesta de 95% en peso de agua y 5% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 7 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 36 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Experimento 13

Se ensayó la membrana L con una corriente gaseosa de alimentación a 85°C compuesta de 95% en peso de agua y 5% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 7 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 36 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en la Tabla 5.

ES 2 309 525 T3

Experimento 14

Se ensayó la membrana M con una corriente gaseosa de alimentación a 85°C compuesta de 90% en peso de agua y 10% en peso de ácido acético. La corriente se alimentó al interior del tubo capilar. La presión del permeado se mantuvo en 5 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 39 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del retenido enfriado por agua. Los resultados se dan en la Tabla 5.

TABLA 5

Exp.	Composición de la solución de colada (% en peso)	Permeabilidad al agua (mol/m ² .s.Pa)x10 ⁻⁷	Selectividad de la permeabilidad Agua/ácido acético
2	BTDA:ODA/PVP/GLY/NMP 12/1/20/67	7,7	330
9	BTDA:ODA/PVP/GLY/NMP 15/1/16/68	6,3	290
10	BTDA:ODA/SPEEK/H ₂ O/NMP 16/1/5/78	7,0	60
11	PMDA:ODA:DDS/PVP/GLY/NMP 16/2/18/64	2,1	200
12	BPDA:ODA/PVP/GLY/NMP 13/1/13/73	2,7	140
13	PMDA:TPE-R/PVP/GLY/NMP 21/2/14/63	2,1	410
14	PMDA:ODA/GLY/NMP 17/20/63	4,5	79

Experimento 15

Se ensayó la membrana A con los gases puros secos relacionados en la Tabla 6 y vapor de agua puro a 20, 85 y 140°C. La presión de la alimentación fue 204 kPa y la presión del retenido fue 101 kPa en todos los casos, excepto con el vapor de agua a 85°C. En este caso, la presión de la alimentación fue 43 kPa y la presión del permeado fue 10 kPa. Los resultados se dan en la Tabla 6.

TABLA 6

Gas	Permeabilidad a 20°C (mol/m ² .s.Pa) x 10 ⁻¹¹	Permeabilidad a 85°C (mol/m ² .s.Pa) x 10 ⁻¹¹	Permeabilidad a 140°C (mol/m ² .s.Pa) x 10 ⁻¹¹
N ₂	3,66	25,8	118
O ₂	22,00	132	396
CO ₂	82,40	325	700
H ₂	404,00	2.390	6.070
H ₂ O	---	55.000	36.000

Experimento 16

Se ensayo la membrana N en continuo durante un período de seis días con una corriente gaseosa de alimentación compuesta de agua/etanol/aceite de fusel de 40/53/7% en peso, respectivamente. La corriente se alimentó al interior de los tubos capilares. La presión del permeado se mantuvo en 8 kPa mediante una bomba de vacío corriente abajo del condensador del permeado enfriado por agua. La presión de la alimentación se mantuvo en 410 kPa y hubo una pérdida de presión despreciable a través del módulo desde la entrada de la alimentación hasta la salida del retenido. El experimento se realizó a una temperatura de 145°C.

Los resultados obtenidos en el experimento 16 se indican en las Figuras 6 a 8. En estas figuras se puede ver que no hubo pérdida de rendimiento de la membrana durante el período de ensayo. La corriente del retenido (véase la Figura 7) tenía una concentración media de agua de 0,66% en peso durante todo el período de ensayo. Las variaciones en las concentraciones se atribuyeron principalmente a errores en la recogida de muestras. La concentración media de agua fue aproximadamente 92,8% en peso en la corriente del permeado (véase la Figura 8) y 39,8% en peso en la corriente de la alimentación (véase la Figura 6). Las concentraciones indicadas en los resultados como de etanol incluyen la de aceite de fusel. Se puede deducir por lo tanto que estas membranas también pueden separar una mezcla de etanol/agua.

Experimento 17

Se remojaron tubos capilares J a 25°C durante tres días y se midieron sus propiedades como tubos saturados. En particular, los tubos J se saturaron con agua, etanol y un disolvente orgánico fuerte (NMP) a temperatura ambiente durante un período de tres días. Los tubos conservaron buena resistencia mecánica. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 7.

TABLA 7

Condiciones de los tubos	Presión de estallido (kg/cm ²)	Resistencia a la tracción (kg/mm ²)	Alargamiento en la rotura (%)
Secos	58,35	1,84	30
Saturados con agua	50,05	1,71	48
Saturados con etanol	39,37	1,39	60
Saturados con NMP	16,87	0,98	83

Las membranas de la presente invención pueden ser útiles para separar de modo continuo vapor de agua de vapores orgánicos y gases permanentes. Se puede obtener una gran superficie uniendo entre sí un gran número de tubos capilares para formar un haz. La corriente continua de alimentación puede entrar en la membrana por el lado interior o por el lado exterior. La diferencia de la presión parcial de vapor de agua a través de la membrana es la fuerza directriz para la penetración. Esta diferencia de la presión parcial se puede conseguir alimentando el vapor a una presión mayor que la presión atmosférica. También se puede conseguir aplicando una bomba de vacío en el lado del permeado usando un vapor o gas de arrastre. La permeabilidad de la membrana al vapor de agua es mayor que a compuestos orgánicos y gases permanentes. La porción de la alimentación que penetra a través de la membrana sale en la corriente continua del permeado. La porción que no penetra a través de la membrana sale en la corriente continua del retenido.

A continuación se da un método de deshidratar económicamente un alcohol. La Figura 5 indica un ejemplo de aparato para la deshidratación de un alcohol. Se alimenta al módulo de tubos capilares una corriente gaseosa de alimentación a 400 kPa y 140°C compuesta de etanol/aceite de fusel/agua de 55/5/40% en peso. Los tubos capilares o membranas se mantienen a 140°C. La presión en el lado del permeado del módulo 1 se determina por la temperatura del agua de refrigeración. En la mayoría de los procesos industriales, no se puede garantizar que la temperatura del agua de refrigeración sea menor que 30°C. Así, para poder condensar eficazmente el agua del permeado antes de la bomba de vacío y evitar los costes de bombeo asociados, la presión del permeado no puede ser menor que aproximadamente 5 kPa. Esta presión se controla con una bomba de vacío. Preferiblemente la bomba es una bomba basada en agua, y no en aceite, para poder controlar la condensación de la cantidad relativamente pequeña de vapor de agua que escapa pasado el condensador. Se debe indicar que esta bomba de vacío funciona a una carga relativamente baja puesto que la mayor parte del vapor de agua se condensa antes de la bomba. Bajo estas condiciones de presión, la concentración de agua a la salida del primer módulo será aproximadamente 0,5% en peso si se usa una membrana de superficie adecuada. Si se desea, la pequeña cantidad de agua remanente puede ser eliminada aplicando una presión de vacío menor en el lado del permeado de un segundo módulo de tubos capilares en serie con el primero. La presión se controla mediante una soplante de vacío para que sea, por ejemplo, 1 kPa. Bajo estas condiciones de presión, se puede deshidratar el alcohol hasta una concentración final de agua menor que 0,1% en peso.

Los métodos de la invención se pueden usar para preparar membranas con una capa superficial muy fina exenta de defectos y con gran permeabilidad al vapor de agua y excelente selectividad de la permeabilidad al agua con respecto a gases y compuestos orgánicos. Estos métodos resuelven las limitaciones del método de evaporación forzada y del método de separación retardada de preparar capas superficiales exentas de defectos. Los métodos de la invención también son adecuados para la preparación de membranas resistentes a disolventes con estabilidad química e hidrolítica excepcional. La resistencia hidrolítica es muy importante puesto que estas membranas pueden usarse y estar expuestas a vapor de agua a temperaturas elevadas durante períodos de tiempo prolongados. Si la resistencia hidrolítica no es suficiente, se pueden romper las cadenas de los polímeros. Esto reduciría las propiedades mecánicas de las membranas y las haría quebradizas. Por lo tanto, las membranas pueden fallar debido a estallido causado por la diferencia de presión a través de aquellas. Como se demuestra en la Tabla 7, las membranas de la presente invención tienen propiedades mecánicas muy interesantes por lo que no son quebradizas ni frágiles.

También es excepcional la estabilidad térmica de las membranas obtenidas, esto es, se pueden usar a temperaturas tan altas como 300°C. En el experimento 16 (véanse las Figuras 6 a 8), se sometió una membrana durante un período de seis días a una temperatura de 145°C y a una presión del permeado de 8 kPa, sin pérdida alguna de rendimiento.

Ventajosamente, los métodos de la invención no requieren un proceso de secado por intercambio del disolvente y, como no disolvente, se usa agua para el proceso de colada de la membrana. Además, puesto que se puede usar agua como no disolvente, se reducen los costes operativos y se simplifican la recuperación del disolvente y las operaciones de hilado en comparación con métodos que usan como coagulantes disolventes orgánicos. Este método es adecuado para la preparación en continuo de grandes cantidades de membranas.

Se sabe que el agua reduce frecuentemente las propiedades mecánicas de polímeros de poli(ácidoámico) debido a rotura de las cadenas. Sin embargo, en la presente invención se ha demostrado que es posible usar agua y mantener buenas propiedades mecánicas y, al mismo tiempo, tener un lavado o extracción adecuada del disolvente. Preferiblemente esto se puede hacer controlando con exactitud el procedimiento de lavado (tiempo y grado de lavado). Los métodos de la invención son diferentes del método estándar (denominado proceso de intercambio del disolvente) que tiene un lavado posterior con uno o más disolventes orgánicos. El método de intercambio del disolvente se usa para evitar colapso de los poros en la capa superficial. El colapso de los poros origina capas superficiales excesivamente gruesas y reduce la permeabilidad. En los métodos de la invención, es posible preparar membranas con una capa superficial fina lavando preferiblemente sólo con agua, sin necesidad de lavar con un disolvente orgánico. Ventajosamente, lavando sólo con agua no es necesario lavar con un disolvente orgánico, lo cual permite reducir considerablemente los costes de producción. Esta ventaja es considerable con respecto a otras tecnologías.

Se ha demostrado que las membranas de la invención o las membranas preparadas de acuerdo con los métodos de la invención están exentas de defectos. En realidad, las altas selectividades obtenidas en las tablas 3, 4 y 6 indican claramente que estas membranas están exentas de defectos.

Se ha encontrado que el disolvente residual después del lavado puede desempeñar un papel beneficioso importante en las propiedades mecánicas finales. Como ejemplo, la PVP y el glicerol son solubles en agua y se extraen durante el proceso de hilado y lavado. Sin embargo, en la membrana queda PVP residual. Esta PVP residual puede incrementar la selectividad. También puede incrementar la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura. Sin embargo, una cantidad excesiva de disolvente residual puede tener efectos negativos sobre la permeabilidad.

Cuando se añade polivinilpirrolidona (PVP) a soluciones de colada de poli(ácidoámico) (PAA), se incrementa la selectividad de las membranas resultantes y se da mayor flexibilidad a parámetros del proceso de hilado. También se ha encontrado que la PVP puede actuar evitando poros defectuosos en la capa superficial. El uso de PVP puede proporcionar mayor flexibilidad al proceso de hilado de la membrana y mejora la garantía de la calidad. La PVP es un polímero soluble en agua y puede ser extraída parcialmente por agua durante la etapa de coagulación. La PVP remanente después de esta etapa es inmovilizada en la membrana de poliimida y actúa como agente de hinchamiento reduciendo la penetración a través de poros defectuosos en la capa superficial por lo que se incrementa la selectividad.

La adición de PVP puede actuar incrementando la selectividad por varios medios. En particular, las membranas compuestas de mezclas de poliimida/PVP pueden tener una mayor absorción de agua. Esta mayor absorción origina mayor hinchamiento y bloquea poros defectuosos en la superficie de la membrana. La PVP incrementa el grado de retorcimiento de los nódulos en la superficie. Así, para que una especie penetre a través de la capa superficial de la membrana, debe sufrir un mecanismo de solución-difusión. Debe ser absorbida en el polímero denso de la capa superficial y difundirse a través del material de polímero denso. La selectividad de la capa superficial de la membrana es así similar a la selectividad intrínseca del material polimérico o a la selectividad de una película densa del material polimérico. Por lo tanto, la membrana puede ser considerada como una membrana exenta de defectos.

Las películas de membranas densas de polieterecetona sulfonada (SPEEK), cuando preferiblemente se curan a 250°C con un purga de nitrógeno, son resistentes a disolventes. Durante este curado, pierden aproximadamente el 50% de su contenido de azufre. Otra aplicación de este tipo de membranas es para membranas de intercambio de protones, por ejemplo, en pilas de combustible. Las membranas de SPEEK curadas tienen mayor absorción de agua que las de polieterecetona (PEEK). La SPEEK forma soluciones homogéneas de colada con PAA y se puede usar para preparar membranas mixtas con poliimidadas.

También se ha encontrado que la SPEEK, un polímero que tiene restos sulfona en los que los iones hidrógeno han sido intercambiados por otros cationes, forma soluciones homogéneas de colada con PAA y se puede usar para preparar membranas mixtas con poliimidas. Preferiblemente estas membranas no pierden azufre cuando se curan a 250°C. También es posible proteger el grupo ácido sulfónico neutralizándolo antes de la conversión térmica del PAA. El grupo ácido sulfónico puede ser recuperado de la sal por un proceso de intercambio iónico obteniéndose una membrana de PI/SPEEK resistente a disolventes. Estas membranas tienen mayor absorción de agua que membranas reticuladas de PI/PEEK. También tienen mayor permeabilidad al vapor de agua. Preferiblemente la SPEEK tiene un grado de sulfonación de 70% o más. También se pueden usar sales de estos polímeros para formar mezclas homogéneas con poli(ácido ámico). Se ha encontrado que estos polímeros tienen excelente miscibilidad con PAA y forman soluciones homogéneas de colada que se pueden usar para preparar las membranas de tubos capilares.

En algunos casos, para preparar una membrana mixta de PI/SPEEK puede ser deseable evitar la reticulación y pérdida de azufre. Esto se puede hacer por conversión térmica a temperatura menor y durante un período de tiempo mayor, por conversión química del poli(ácido ámico) o convirtiendo la forma de sal del polímero sulfonado en la forma ácida después de curar a 250°C. Las membranas mixtas de este tipo se pueden usar como membranas de intercambio de protones con mayor resistencia química y térmica y selectividad que membranas de SPEEK.

Las membranas de la presente invención pueden tener una capa superficial densa fina soportada sobre una capa de transición de agregados poco cohesionados de nódulos. Preferiblemente la zona de transición entre la capa superficial y el interior de la membrana está bien definida, no siendo gradual. Una de las razones por las que la capa superficial está mejor definida con los métodos de la invención que con los métodos descritos en la técnica anterior puede ser explicada por la mayor velocidad de coagulación. Esta mayor velocidad de coagulación puede ser debida a varios factores dependientes de las diversas realizaciones de las invenciones. De acuerdo con ciertas realizaciones, estos factores son: el uso de agua como el único fluido interior (coagulante interior) y exterior, la presencia de PVP o SPEEK, la baja concentración de polímero, el diámetro interior del tubo, etc.

Preferiblemente, debajo de la capa superficial no hay poros pequeños que puedan ser colapsados. Así, los agregados poco cohesionados de nódulos en la zona de transición no se colapsan significativamente tras el secado de membranas remojadas con agua. Los agregados poco cohesionados de nódulos pueden quedar más fusionados gradualmente y formar una estructura reticular muy porosa en el interior de la membrana.

Aunque se ha descrito la invención con referencia particular a las realizaciones ilustradas, se debe entender que numerosas modificaciones de aquélla serán evidentes a los expertos en la materia. En consecuencia, la descripción anterior y los dibujos adjuntos deben ser considerados ilustrativos y no limitativos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que comprende una poliimida y otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polieteretercetonas sulfonadas y mezclas de las mismas, en la que la citada membrana es sustancialmente insoluble en un disolvente orgánico y está sustancialmente exenta de defectos.

2. La membrana de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la citada poliimida se obtiene curando un poli(ácido ámico) y el citado poli(ácido ámico) se obtiene por reacción de un dianhídrido monómero con una diamina monómera.

3. La membrana de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el citado dianhídrido monómero se selecciona del grupo que consiste en dianhídrido benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido bifeniltetracarboxílico, dianhídrido fenilhexafluoropropanodicarboxílico, anhídrido oxidiftálico y mezclas de los mismos.

4. La membrana de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el citado dianhídrido monómero es dianhídrido benzofenonatetracarboxílico.

5. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la citada diamina monómera se selecciona del grupo que consiste en oxidianilina, diaminodifenilsulfona, bis(aminofenil)hexafluoropropano, bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfona, bis(aminofenoxi)benceno y mezclas de los mismos.

6. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la citada diamina monómera es oxidianilina.

7. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la citada diamina monómera es diaminodifenilsulfona.

8. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que la citada membrana tiene una selectividad a la penetración de vapores de por lo menos 250 en el caso de agua/ácido acético, a una temperatura de aproximadamente 85°C.

9. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que la citada membrana tiene una selectividad a la penetración de vapores de por lo menos 290 en el caso de agua/ácido acético, a una temperatura de aproximadamente 85°C.

10. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en la que el citado otro polímero es polivinilpirrolidona.

11. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el citado disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, alcoholes C₁-C₆, ácidos carboxílicos C₁-C₆, aldehídos C₁-C₇, cetonas C₃-C₈, fenoles C₆-C₈, ésteres C₃-C₁₀, alcanos C₅-C₁₂, aminas C₁-C₄, amidas C₁-C₄ y mezclas de los mismos.

12. La membrana de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el citado disolvente orgánico es N-metilpirrolidona.

13. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la citada polivinilpirrolidona tiene un peso molecular medio de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000 g/mol.

14. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la citada membrana comprende por lo menos un tubo capilar, incluyendo el citado tubo capilar una superficie interior que tiene sobre la citada superficie interior una capa superficial exenta de defectos.

15. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la citada membrana comprende por lo menos un tubo capilar, incluyendo el citado tubo capilar una superficie exterior que tiene sobre la citada superficie exterior una capa superficial exenta de defectos.

16. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la citada membrana tiene una permeabilidad al vapor de agua de por lo menos 4×10^{-7} mol/m².s.Pa a una temperatura de aproximadamente 80°C.

17. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la citada membrana tiene una selectividad a la penetración de vapores de por lo menos 250 en el caso de agua/etanol, a una temperatura de aproximadamente 140°C.

18. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la citada membrana tiene una selectividad a la penetración de vapores de por lo menos 290 en el caso de agua/etanol, a una temperatura de aproximadamente 140°C.

ES 2 309 525 T3

19. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que la citada membrana tiene una selectividad a la penetración de vapores de por lo menos 5,0 en el caso de O_2/N_2 , a una temperatura de aproximadamente 20°C.

5 20. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que la citada membrana tiene una selectividad a la penetración de vapores de por lo menos 6,0 en el caso de O_2/N_2 , a una temperatura de aproximadamente 20°C.

10 21. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que la citada membrana, cuando está seca, tiene una resistencia a la tracción de por lo menos 1,5 kg/mm² a 25°C.

22. La membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en la que la citada membrana, cuando está seca, tiene un alargamiento en la rotura de por lo menos 15% a 25°C.

15 23. Un método de producir una membrana asimétrica de poliimida, que tiene integralmente una capa superficial, método que comprende las etapas de:

20 (a) extrudir una solución de colada que comprende un poli(ácido ámico) y otro polímero seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polieteretercetonas sulfonadas y mezclas de las mismas, y un primer disolvente orgánico, a través del anillo de una hilera a una velocidad determinada usando un coagulante interior que comprende agua, para formar una membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial y que contiene el citado poli(ácido ámico),

25 (b) coagular la membrana asimétrica que tiene integralmente una capa superficial, obtenida en la etapa (a), en un baño de agua que tiene una temperatura determinada,

(c) lavar con agua la membrana coagulada, para eliminar el citado primer disolvente orgánico,

30 (d) secar la membrana lavada, y

(e) curar la membrana seca, para obtener la membrana de poliimida,

35 con lo que la membrana de poliimida es sustancialmente insoluble en un segundo disolvente orgánico y está sustancialmente exenta de defectos.

24. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que el citado otro polímero es polivinilpirrolidona.

40 25. El método de acuerdo con la reivindicación 23 ó 24, en el que el citado poli(ácido ámico) se prepara por reacción de un dianhídrido monómero con una diamina monómera.

45

50

55

60

65

70

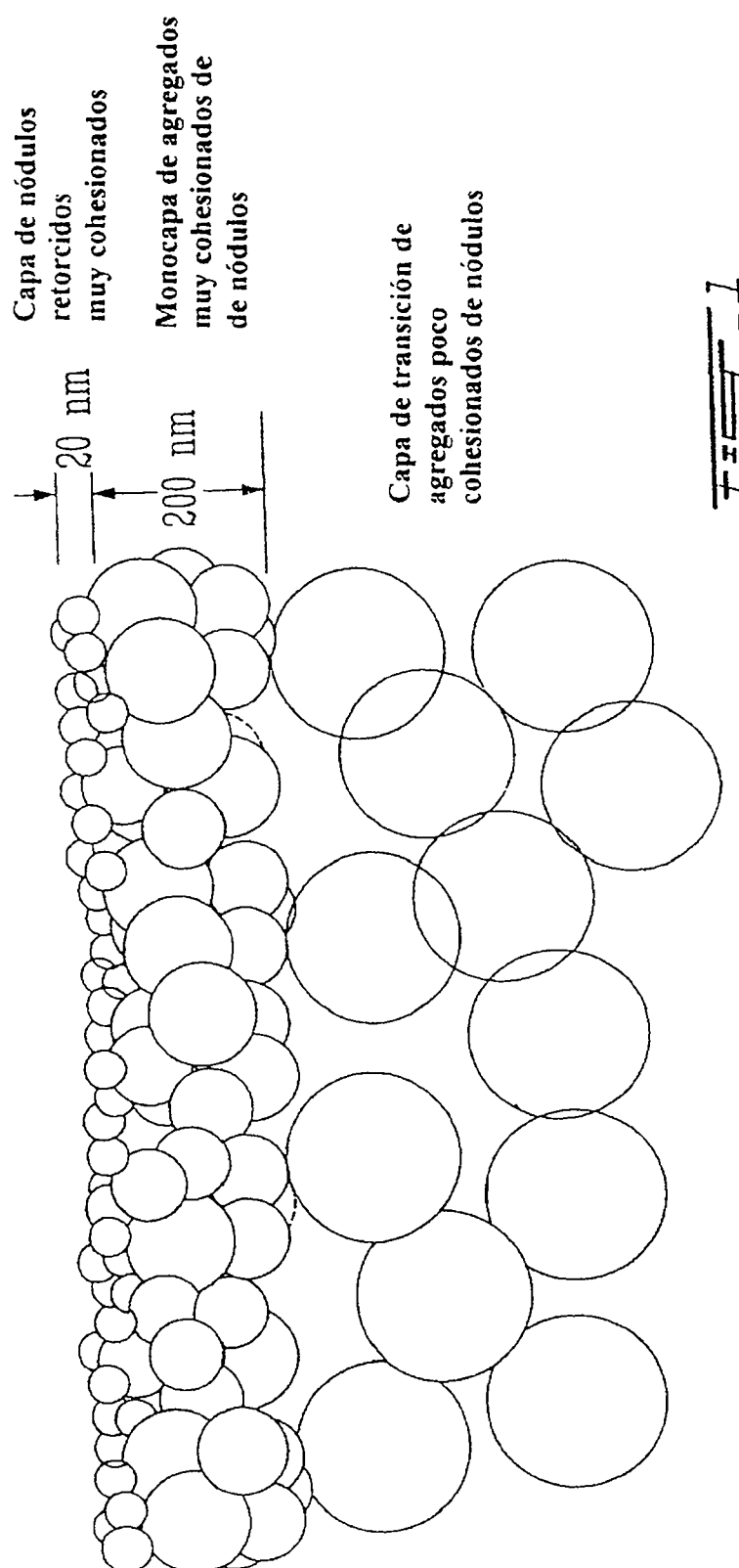


Fig. 1



FIG. 2

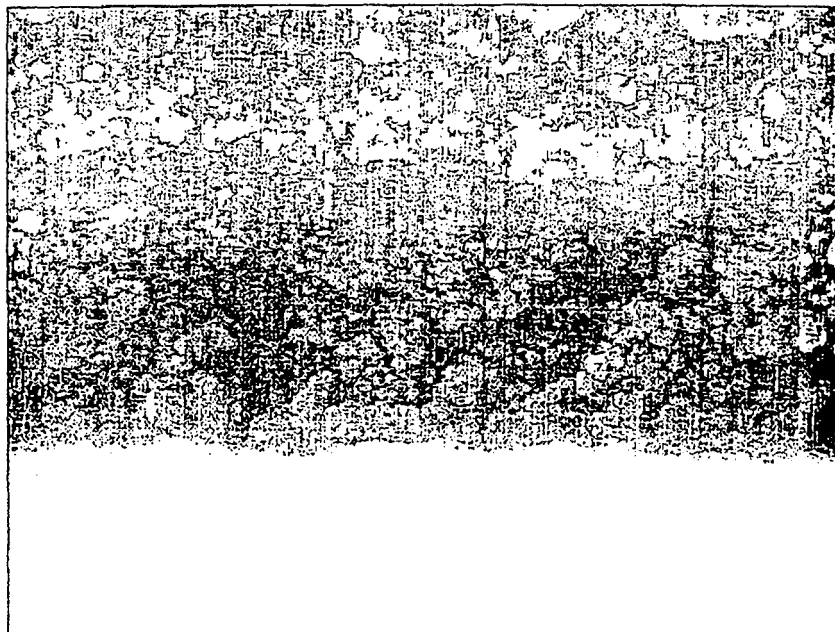


FIG. 3

ES 2 309 525 T3



Fig. 4

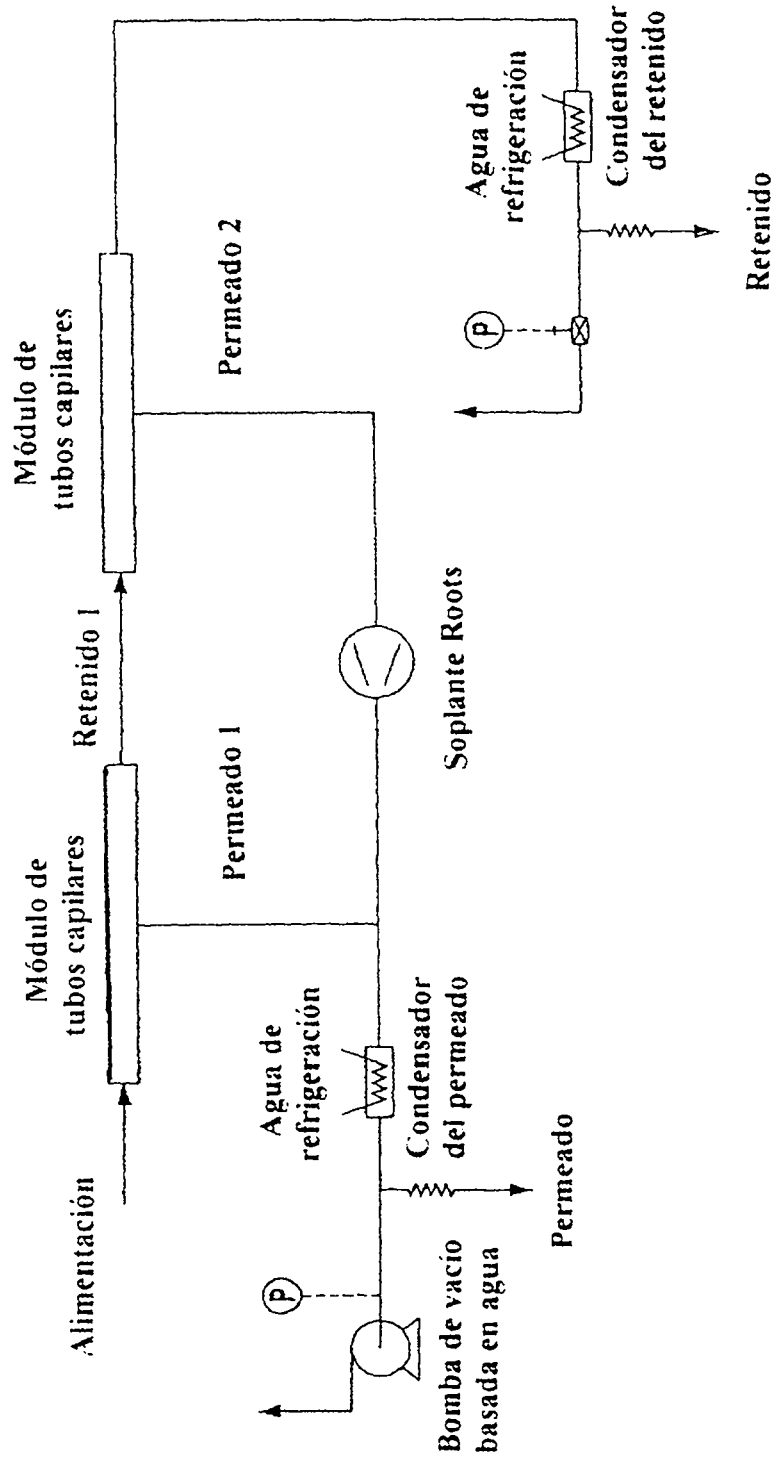
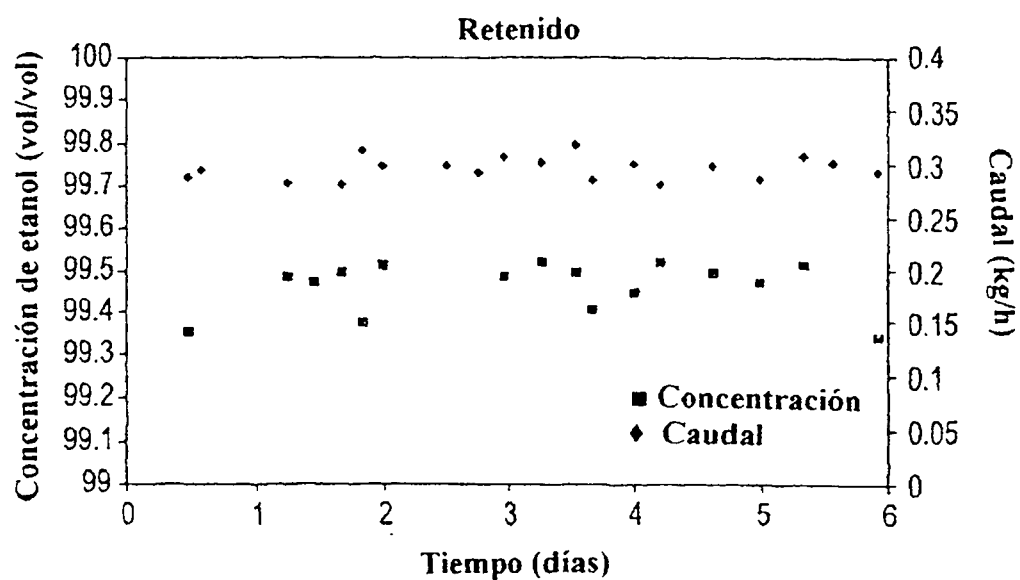
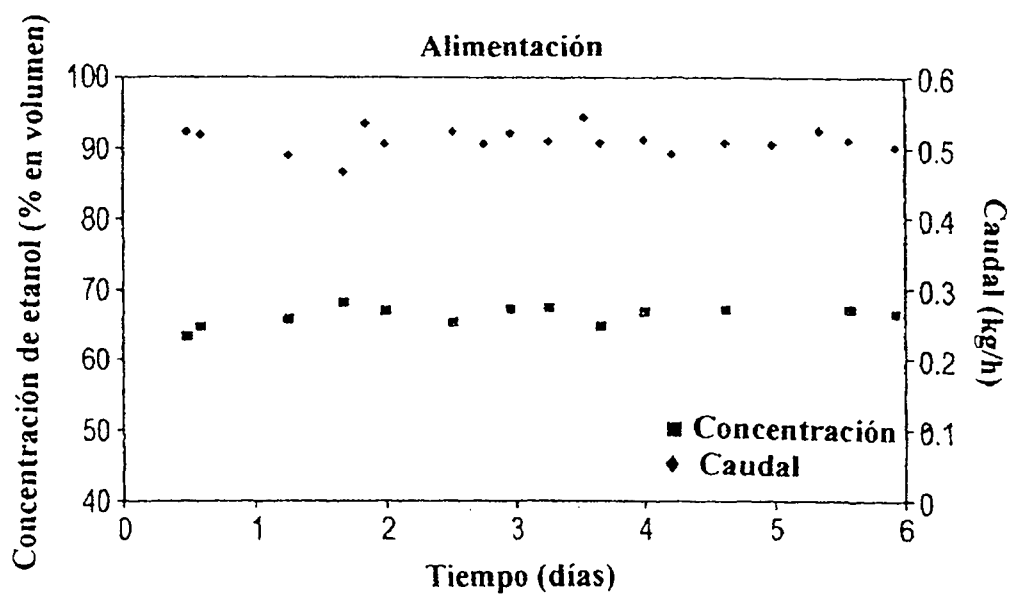
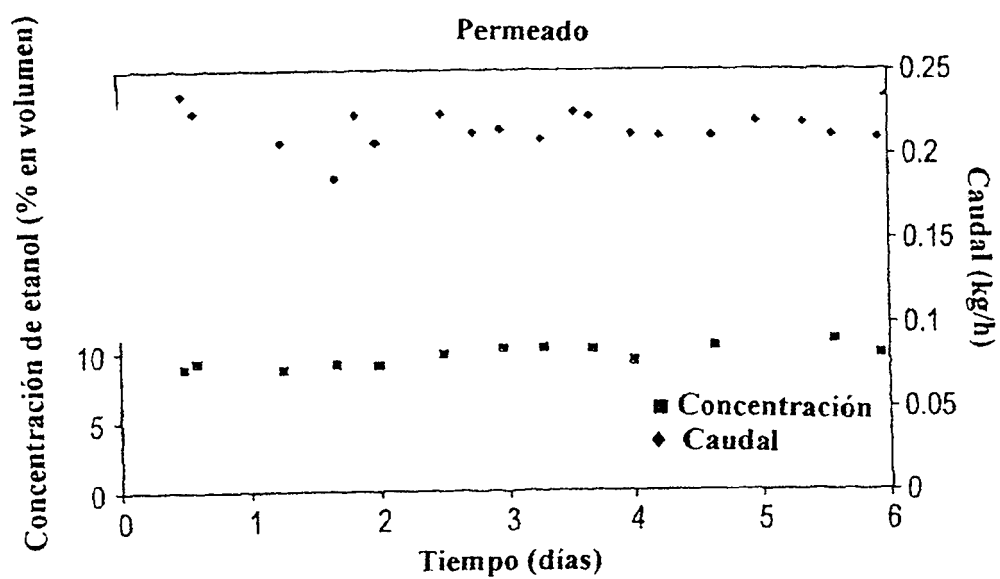


Fig. 5





F I E - B