



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 151 815**

②① Número de solicitud: 009801024

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: B01D 53/22

B01D 67/00

B01D 69/02

B01D 69/10

B01D 71/00

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **18.05.1998**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2001**

Fecha de concesión: **05.06.2001**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2001**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.08.2001**

⑦③ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Fuertes Arias, Antonio Benito y  
Alvarez Centeno, Teresa**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes.**

⑤⑦ Resumen:  
Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes. Procedimiento se incluye las siguientes principales etapas: disolución de un polímero precursor en un líquido para la obtención de una disolución polimérica transparente, deposición de la disolución sobre un soporte de carbono, introducción del substrato recubierto homogéneamente en un líquido en el cual precipita, formándose la membrana polimérica. Su aplicación principal es para la separación de gases permanentes.

ES 2 151 815 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes.

## 5 Sector de la técnica

La presente invención se encuadra dentro del sector de la tecnología de materiales. Desde el punto de vista de su utilización esta invención es una membrana inorgánica microporosa cuya principal aplicación es la separación de gases permanentes. Como precursor se emplea una poliimida derivada de 5(6)-amino-10 1-(4'-aminofenil-1,3-trimetilindano) comercializada bajo el nombre Matrimid<sup>®</sup> 5218.

## Estado de la técnica

La mayoría de las membranas de carbono utilizadas para la separación de gases están constituidas por una película de carbono que presenta una estructura porosa formada por microporos con un tamaño similar a los diámetros moleculares de las especies constituyentes de la mezcla gaseosa. Como consecuencia de las características de su estructura porosa, la película de carbono muestra propiedades de tamiz molecular y los distintos componentes de la mezcla presentan diferentes velocidades de permeación a través de la membrana dependiendo del tamaño de sus moléculas. Se ha demostrado que las membranas de carbono tipo "tamiz molecular" presentan velocidades de permeación y selectividades superiores a las membranas poliméricas a la vez que muestran una mayor estabilidad térmica y química. Todas estas características hacen que el desarrollo de membranas de carbono tipo "tamiz molecular" sea de gran interés desde un punto de vista práctico.

En la literatura se describen un gran número de materiales poliméricos que son utilizados para la preparación de membranas de carbono tipo "tamiz molecular". Se trata de polímeros termorresistentes que no modifican su estructura durante el proceso de carbonización, tales como poliimidas, poliamidas, derivados de celulosa, resinas fenólicas, poliacrilonitrilo, PVDC, etc. Sin embargo, los polímeros utilizados mayoritariamente para la preparación de este tipo de membranas son los pertenecientes al grupo de las poliimidas. En este sentido, C. W. Jones y W. J. Koros, [*U. S. Patent No. 5,288,304, 22/2/1994; Carbon, 32 (1994) 1419*] prepararon membranas de carbono en forma de fibras huecas a partir de diferentes materiales poliméricos (acetato de celulosa, poliaramidas y poliimidas) y comprobaron que las membranas producidas a partir de poliimidas presentaban mejores características tanto por sus propiedades de separación como por su resistencia mecánica que las obtenidas a partir de los otros precursores utilizados.

Las membranas de carbono producidas a partir de poliimidas presentan muy distintas configuraciones. Así, K. Haraya, H. Suda, H. Yanagishita y S. Matsuda [*J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1995) 1781*] prepararon membranas de carbono asimétricas por carbonización de tubos capilares formados por una poliimida tipo Kapton<sup>®</sup>. H. Suda y K. Haraya [*J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 3988*] obtuvieron membranas de carbono planas y simétricas por carbonización de películas de Kapton<sup>®</sup>. J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe y S. Morooka [*Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 4364*] prepararon membranas de carbono soportadas sobre tubos de alúmina por recubrimiento y carbonización de una poliimida tipo BPDA-ODA. T. Centeno y A. B. Fuertes [*Patente Española No.9701038, 14/5/1997*] han descrito la preparación de membranas planas de carbono tipo tamiz molecular a partir de una poliimida del tipo BPDA-pPDA depositada sobre un sustrato macroporoso de carbono. Posteriormente este grupo [A. B. Fuertes y T. A. Centeno, *Patente Española No.9701657, 28/7/1997*] ha obtenido a partir de la misma poliimida membranas asimétricas soportadas. Recientemente, A.B. Fuertes y T.A. Centeno [*Patente Española No. 9800309, 16/2/1998*] han descrito la preparación de membranas de carbono simétricas a partir de una polieterimida mediante el método de inversión de fase.

Un factor que limita notablemente la utilización de poliimidas como materiales precursores de membranas de carbono es su alto coste. En la mayoría de los casos se utilizan productos sintetizados en el laboratorio y que no están disponibles comercialmente. Sin embargo, existe una poliimida en estado sólido comercializada por Ciba-Geigy con el nombre Matrimid 5218<sup>®</sup>, que es soluble en disolventes orgánicos (NMP, DMF, DMAc, etc.) y altamente estable. Este material presenta interesantes características para su utilización como precursor de membranas. En este sentido, en la literatura se describe la utilización de la Matrimid<sup>®</sup> 5218 para preparar membranas poliméricas para la separación de gases. Las membranas preparadas presentan configuraciones muy distintas. Así, I-F. Wang y B.S. Minhas [*U.S. Patent No. 5.067.970, 26/11/1991*] obtuvieron membranas poliméricas planas para la separación de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> que presentan una estructura asimétrica y valores de permeabilidad de CO<sub>2</sub> alrededor de 90 Barrers y de selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de hasta 58. El método utilizado para su preparación consistió en la disolución del polímero de partida en una mezcla de disolventes constituida por un disolvente con bajo punto de

ebullición ( $< 102^{\circ}\text{C}$ ) (tetrahidrofurano, dioxano) y otro disolvente con un punto de ebullición por encima de  $150^{\circ}\text{C}$  (NMP, DMF,  $\gamma$ -butirolactona). Los disolventes son eliminados parcialmente por evaporación y posteriormente el polímero es gelificado por inmersión de la disolución en un no disolvente (agua o mezcla de agua/metanol). Estos autores utilizaron en algunos casos aditivos para aumentar la viscosidad de la disolución y reducir la formación de defectos. O.M. Ekiner y R.A. Hayes [*U.S. Patent No. 4.983.191, 8/1/1991; U.S. Patent No. 5.015.270, 14/5/1991*] prepararon membranas poliméricas planas depositando una fina película de una disolución al 15% de Matrimid<sup>®</sup> 5218 en NMP sobre un soporte de vidrio. Esta película fue posteriormente secada a vacío para eliminar el disolvente. Las membranas poliméricas resultantes presentan una permeabilidad de  $\text{O}_2$  alrededor de 1.40 Barrer y una selectividad  $\text{O}_2/\text{N}_2$  en torno a 7. Estos mismos autores prepararon membranas de Matrimid 5218<sup>®</sup> con una configuración de fibras huecas y estructura asimétrica alcanzando velocidades de permeación de  $\text{O}_2$  de 25 GPU mientras que la selectividad de separación  $\text{O}_2/\text{N}_2$  fue de 7. Por otro lado, se han obtenido membranas asimétricas en forma de fibras huecas utilizando como precursores mezclas de diversas poliimididas y Matrimid<sup>®</sup> 5218 [O.M. Ekiner, R.A. Hayes y P. Manos, *U.S. Patent No. 5.085.676, 4/2/1992*; O.M. Ekiner y J.W. Simmons, *U.S. Patent No. 5.248.319, 28/9/1993*], alcanzándose valores de velocidades de permeación de  $\text{O}_2$  de 120 GPU y selectividades  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de 3.6. Cuando estas membranas fueron tratadas con una disolución de Sylgard 184 (Dow Coming Corporation) para tapar los defectos la velocidad de permeación disminuyó a 36 GPU pero la selectividad  $\text{O}_2/\text{N}_2$  aumentó hasta 6.

Las membranas utilizadas en la separación de gases deben presentar elevados valores de selectividad a la vez que deben ser altamente permeables al paso de los gases. Para alcanzar altos valores de velocidades de permeación se requiere que la membrana tenga un espesor muy pequeño ya que el flujo de gas a través de ella es inversamente proporcional a su espesor.

Un método para preparar membranas poliméricas finas consiste en la impregnación uniforme de un soporte con una pequeña cantidad de una disolución polimérica con el fin de depositar una fina capa. Dicha capa es posteriormente secada obteniéndose una película polimérica simétrica sobre el soporte. El principal inconveniente de este método es que las membranas simétricas con un espesor de capa inferior a  $5\ \mu\text{m}$  presentan generalmente defectos que reducen la selectividad y limitan su aplicación para la separación de gases. Un método alternativo consiste en impregnar varias veces el soporte con la disolución, depositando así varias capas de polímero. Como resultado se obtienen membranas más selectivas pero poco permeables.

En la actualidad una alta proporción de membranas poliméricas es preparada mediante el método denominado inversión de fase que conduce a la formación de membranas asimétricas [R. E. Kesting y A. K. Fritzsche, *Gas Separation Membranes*, John Wiley and Sons, N.Y., (1993)]. Las membranas asimétricas están constituidas por una capa polimérica que presenta dos estructuras bien diferenciadas: i) una película densa muy fina en la que residen las propiedades de separación de la membrana y ii) una capa porosa sobre la que se soporta la película densa que suministra resistencia mecánica sin modificar las propiedades de separación de la membrana. El método más habitual para preparar membranas asimétricas consiste en gelificar la disolución polimérica en forma de película (membranas planas) o en forma tubular (membranas en forma de fibra hueca) mediante su contacto con un líquido en el cual el polímero resulte insoluble. Cuando la preparación de la membrana conlleva la impregnación de un soporte macroporoso con una disolución polimérica, como ocurre en el procedimiento presentado aquí, el método de inversión de fase evita que la disolución polimérica pueda infiltrarse dentro del soporte, lo cual provocaría la aparición de defectos en la membrana. En este sentido, mediante el empleo de la técnica de inversión de fase, se consiguen preparar membranas de carbono exentas de defectos en un único ciclo recubrimiento-carbonización.

Las ventajas más destacables de este método son que la técnica es relativamente sencilla y existe la posibilidad de obtener membranas con diferentes estructuras y, por lo tanto, con diferentes características de separación.

### Descripción de la invención

La aportación más importante de esta invención reside en el hecho de utilizar como precursor de la membrana microporosa de carbono un material polimérico disponible comercialmente (Matrimid<sup>®</sup> 5218, Ciba-Geigy) y mucho más asequible desde el punto de vista económico que los materiales poliméricos habitualmente empleados en la preparación de membranas de carbono de similares características. Además, el material precursor es una poliimida termoplástica soluble que se presenta totalmente imidizada. Esto implica una simplificación respecto a la mayoría de las poliimididas descritas en la literatura que se presentan en forma de ácido poliámico lo que requiere un tratamiento posterior a alta temperatura para que tenga lugar el proceso de imidización.

Asimismo, mediante el procedimiento descrito es posible preparar membranas de carbono para la separación de gases en un único ciclo de impregnación-carbonización. El proceso de inversión de fase reduce drásticamente la aparición de defectos en la membrana final ya que evita la absorción de la disolución por el sustrato y además, dependiendo de las condiciones de preparación, el polímero adquiere una estructura simétrica o asimétrica que se mantiene tras la etapa de carbonización.

El uso de un precursor polimérico más asequible económicamente y la simplificación en el método de preparación, permite el desarrollo de este tipo de materiales a un nivel práctico.

#### - Descripción breve

Las membranas desarrolladas son membranas de carbono planas soportadas sobre un sustrato de carbono macroporoso. Las membranas presentan tanto una estructura simétrica como asimétrica dependiendo de las condiciones de preparación. Las primeras están constituidas por una capa densa con un espesor comprendido entre 2  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$  mientras que las segundas están formadas por una película densa de carbono de carácter microporoso de 1-2  $\mu\text{m}$  de espesor, con propiedades de tamiz molecular y una capa esponjosa de carbono que tiene un espesor de 8 y 16  $\mu\text{m}$ . La preparación de las membranas de carbono desarrolladas en esta invención incluyó las siguientes etapas:

El polímero precursor, Matrimid<sup>®</sup> 5218, sólido, fue disuelto en un líquido obteniéndose una disolución polimérica transparente.

La disolución polimérica fue depositada homogéneamente sobre la superficie de un soporte de carbono.

El sustrato recubierto homogéneamente por la disolución polimérica fue introducido en un líquido en el cual el polímero precipita, formándose una membrana polimérica que recubre una de las caras del sustrato.

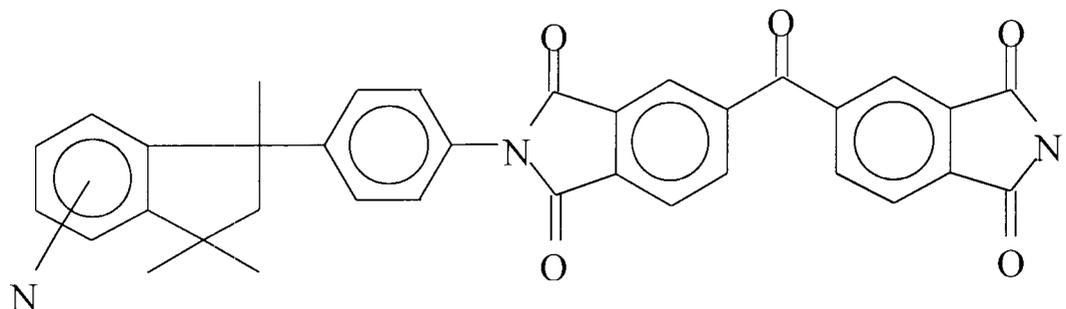
La membrana polimérica formada fue secada al aire.

La membrana polimérica depositada sobre el sustrato fue lentamente calentada a vacío obteniéndose una película de carbono microporoso.

#### - Descripción detallada

La preparación de los soportes se realizó mediante aglomeración de partículas de grafito con una resina fenólica y posterior carbonización en atmósfera inerte. Los soportes así obtenidos presentan defectos sobre su superficie. Con el fin de obtener soportes con el mínimo número de defectos, sobre el soporte carbonizado se depositó una delgada capa formada por grafito mezclado con una resina poliamida-poliimida. Esta capa se curó al aire y luego se carbonizó. Finalmente esta capa intermedia se pulió hasta obtener una superficie con aspecto especular. Una descripción más detallada de la preparación de los soportes de carbono utilizados como sustratos para depositar la película polimérica se ha indicado anteriormente [T. A. Centeno y A. B. Fuertes, *Patente Española No.9701038*, 14/5/1997, A. B. Fuertes y T. A. Centeno, *Patente Española No.9701657*, 28/7/1997].

Una de las aportaciones más interesantes de la presente invención es la utilización de una poliimida comercial, Matrimid<sup>®</sup> 5218, más barata que las poliimidias habitualmente empleadas en la preparación de membranas de carbono. La mayoría de las poliimidias se presentan en forma de su ácido poliámico precursor lo que requiere un tratamiento a alta temperatura para que tenga lugar el proceso de imidización. Sin embargo, Matrimid<sup>®</sup> 5218 es una poliimida termoplástica soluble que es totalmente imidizada durante el proceso de producción lo que elimina la necesidad de tratamientos posteriores. Su fórmula es la siguiente:



Matrimid<sup>®</sup> 5218 es un polvo amarillento soluble en concentraciones alrededor del 20 % (en peso) en una gran variedad de disolventes tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc),  $\gamma$ -butirolactona, tetrahidrofurano (THF), cloroformo, diclorometano, etc. La evaporación de los disolventes da lugar a una capa resistente y duradera con unas excelentes propiedades de adhesión.

Como líquido precipitante durante el proceso de inversión de fase se pueden emplear líquidos en los que la Matrimid<sup>®</sup> 5218 no resulte soluble pero que sean miscibles con el líquido en que se encuentra disuelta. Estos líquidos pueden ser agua, acetona, diferentes alcoholes (v.g. metanol o propanol) y mezclas agua-alcohol.

La preparación de la membrana polimérica precursora incluye la impregnación de un disco de carbono con un diámetro de 35 mm y un espesor de 2 mm con una pequeña cantidad de la disolución de Matrimid<sup>®</sup> 5218. El soporte impregnado con la disolución se gira a velocidades entre 1500 r.p.m. y 5000 r.p.m. durante 10 segundos, aproximadamente. A continuación, el soporte recubierto homogéneamente se sumerge en un baño que contiene el agente precipitante. La coagulación se realiza a temperatura ambiente y durante un intervalo de tiempo comprendido entre 1 y 5 minutos. La membrana polimérica formada se escurre y se deja secar al aire durante varias horas.

La Matrimid<sup>®</sup> 5218 pierde aproximadamente un 47 % de su masa inicial durante la carbonización. La pérdida de masa comienza en torno a 425°C y concluye a temperaturas alrededor de 800°C. Así, a 475°C la pérdida de masa es del 37 %, a 550°C del 39 % y a 650°C del 41 %.

La carbonización de la membrana polimérica soportada sobre el sustrato de carbono macroporoso se efectuó mediante calentamiento a vacío hasta temperaturas comprendidas entre 475°C y 800°C. Durante la carbonización se emplearon velocidades de calentamiento inferiores a 1°C/min, siendo el valor más frecuente de 0.5°C/min. El enfriamiento de las membranas carbonizadas se efectuó lentamente (<10°C/min) y bajo vacío.

La membrana obtenida se caracterizó mediante la medida de la permeación de diferentes gases puros a través de ella.

### Ejemplos de realización de la invención

Para todos los ejemplos que se describen a continuación se han empleado los siguientes productos:

- *Para la preparación del soporte y la capa intermedia*

- Grafito de la firma comercial ALDRICH (Cat. No. 28,286-3)

- Resina fenólica N 80/65<sup>®</sup> suministrada por la firma comercial FERS RESINS S.A.

- Grafito Timrex KS 6<sup>®</sup> de la firma comercial TIMCAL G+T

- Poliamida-imida Rhodofthal 311 ES<sup>®</sup> suministrada por la firma comercial Ciba-Geigy.

- *Para la preparación de la membrana*

Matrimid<sup>®</sup> 5218 suministrado por Ciba Geigy.

1-metil-2-pirrolidona (NMP) (Merck, >99 %)

$\gamma$ -Butirolactona (Merck, >99 %)

- *Para la coagulación de la membrana*

Agua destilada

Metanol (pureza > 99 %)

Propanol (pureza > 99 %)

# ES 2 151 815 B1

## Ejemplo 1

Se preparó una disolución de Matrimid<sup>®</sup> 5218 (15 % en peso) en NMP y se distribuyó homogéneamente una pequeña cantidad sobre una de las caras del soporte que previamente se había pulido. El soporte impregnado con la disolución se giró a 1600 r.p.m. durante 10 segundos. Una vez obtenida una capa uniforme de poliimida sobre el soporte, se introdujo rápidamente en un baño de agua destilada, a temperatura ambiente, durante 2.5 minutos. A continuación, la membrana se escurrió para eliminar los restos de coagulante y se dejó secar al aire durante 4 horas, aproximadamente. La membrana polimérica así obtenida se trató térmicamente de acuerdo con la siguiente secuencia: a) Calentamiento a vacío hasta 380°C, a 2°C/min y permanencia a esta temperatura 30 minutos, b) Calentamiento a vacío a una velocidad de 0.5°C/min hasta la temperatura de 475°C y permanencia a esta temperatura 2 horas. El enfriamiento se realizó a vacío y la velocidad de enfriamiento fue menor de 10°C/min.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó que la membrana así obtenida está perfectamente adherida al soporte y presenta una estructura asimétrica constituida por una capa esponjosa de 8 µm de espesor, aproximadamente, sobre la que se encuentra una película densa con un espesor en torno a 1.5 µm.

Para la medida de la velocidad de permeación de diferentes gases (He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) a través de la membrana se adhirió ésta sobre un soporte de acero inoxidable mediante una resina epoxi (Araldit<sup>®</sup>). La membrana así montada se colocó en una celda de permeación desgasificándose durante 12 horas a 150°C a una presión inferior a 0.1 mbar. En todas las medidas de permeación la presión del gas en la parte superior de la membrana se mantuvo constante a lo largo de todo el ensayo (1000 mbar, aproximadamente). Los valores de permeación se deducen a partir de la variación de la presión en la parte inferior de la membrana con el tiempo.

En la Tabla 1 se indican los valores de permeación obtenidos para los diferentes gases a diferentes temperaturas. En la Tabla 2 se muestran los valores de permselectividad obtenidos para diferentes parejas de gases. Estos factores de selectividad han sido estimados a partir de las relaciones entre los valores de permeación que figuran en la Tabla 1.

TABLA 1

Valores de permeación (en mol/m<sup>2</sup>.s. Pa) a diferentes temperaturas (Ejemplo 1)

Gas	Temperatura, °C					
	25	50	75	100	125	150
He	41.9x10 <sup>-10</sup>	47.2x10 <sup>-10</sup>	52.1x10 <sup>-10</sup>	55.8x10 <sup>-10</sup>	58.5x10 <sup>-10</sup>	63.0x10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	26.5x10 <sup>-10</sup>	36.8x10 <sup>-10</sup>	42.2x10 <sup>-10</sup>	42.5x10 <sup>-10</sup>	40.6x10 <sup>-10</sup>	38.2x10 <sup>-10</sup>
O <sub>2</sub>	10.5x10 <sup>-10</sup>	12.5x10 <sup>-10</sup>	13.4x10 <sup>-10</sup>	14.1x10 <sup>-10</sup>	14.2x10 <sup>-10</sup>	14.5x10 <sup>-10</sup>
N <sub>2</sub>	1.8x10 <sup>-10</sup>	2.8x10 <sup>-10</sup>	3.5x10 <sup>-10</sup>	4.3x10 <sup>-10</sup>	4.6x10 <sup>-10</sup>	5.3x10 <sup>-10</sup>
CH <sub>4</sub>	0.8x10 <sup>-10</sup>	1.8x10 <sup>-10</sup>	2.8x10 <sup>-10</sup>	3.9x10 <sup>-10</sup>	4.8x10 <sup>-10</sup>	5.7x10 <sup>-10</sup>

# ES 2 151 815 B1

TABLA 2

*Permeselectividades ( $\alpha_{i,j}$ ) para diferentes parejas de gases (Ejemplo 1)*

Temperatura, °C	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
25	5.8	23.3	33.1	14.7
50	4.5	16.8	20.4	13.1
75	3.8	14.9	15.1	12.0
100	3.3	13.0	10.9	9.9
125	3.1	12.7	8.4	8.8
150	2.7	11.9	6.7	7.2

## Ejemplo 2

Se preparó una membrana de carbono soportada sobre un sustrato de carbono según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 pero, en este caso, el polímero precursor fue depositado sobre el soporte a una velocidad de giro de 5000 r.p.m. y la membrana de carbono fue obtenida mediante tratamiento térmico de la membrana polimérica a 650°C.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó que la membrana obtenida según el procedimiento descrito anteriormente presenta una estructura simétrica constituida por una capa densa de aproximadamente 2.5  $\mu\text{m}$  de espesor.

Los valores de permeación y selectividad de las diferentes parejas de gases, medidos a una temperatura de 25°C, se indican en las Tablas 3 y 4.

TABLA 3

*Valores de permeación (en mol/m<sup>2</sup>.s. Pa) a distintas temperaturas (Ejemplo 2)*

Gas	Temperatura, °C					
	25	50	75	100	125	150
He	92.1x10 <sup>-10</sup>	118.8x10 <sup>-10</sup>	132.2x10 <sup>-10</sup>	144.0x10 <sup>-10</sup>	140.2x10 <sup>-10</sup>	141.3x10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	14.0x10 <sup>-10</sup>	24.8x10 <sup>-10</sup>	29.7x10 <sup>-10</sup>	39.2x10 <sup>-10</sup>	43.6x10 <sup>-10</sup>	50.9x10 <sup>-10</sup>
O <sub>2</sub>	9.7x10 <sup>-10</sup>	16.0x10 <sup>-10</sup>	15.0x10 <sup>-10</sup>	20.2x10 <sup>-10</sup>	23.2x10 <sup>-10</sup>	29.3x10 <sup>-10</sup>
N <sub>2</sub>	3.3x10 <sup>-10</sup>	3.7x10 <sup>-10</sup>	4.2x10 <sup>-10</sup>	5.3x10 <sup>-10</sup>	6.5x10 <sup>-10</sup>	8.8x10 <sup>-10</sup>
CH <sub>4</sub>	2.6x10 <sup>-10</sup>	3.3x10 <sup>-10</sup>	3.5x10 <sup>-10</sup>	4.4x10 <sup>-10</sup>	4.8x10 <sup>-10</sup>	6.4x10 <sup>-10</sup>

# ES 2 151 815 B1

TABLA 4

*Permeselectividades ( $\alpha_{i,j}$ ) para diferentes parejas de gases (Ejemplo 2)*

5	Temperatura, °C	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
	25	2.9	27.9	5.4	4.2
10	50	4.3	32.1	7.5	6.7
	75	3.6	31.5	8.5	7.1
15	100	3.8	27.2	8.9	7.4
	125	3.6	21.6	9.1	6.7
20	150	3.3	16.1	7.9	5.9

### Ejemplo 3

25 Una membrana polimérica de Matrimid® 5218 soportada sobre un substrato macroporoso fue preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que la membrana polimérica antes de ser carbonizada fue oxidada con aire a 200°C durante 12 horas. La membrana de carbono fue obtenida por carbonización de la membrana polimérica oxidada a 475°C según el método descrito en el Ejemplo 1. La membrana de carbono obtenida es asimétrica y tiene un espesor total de 16  $\mu\text{m}$ . El espesor de la capa densa selectiva es de 2  $\mu\text{m}$ .  
30

Los valores de permeación y selectividad de las diferentes parejas de gases, medidos a una temperatura de 25°C, se indican en las Tablas 5 y 6.

35

TABLA 5

*Valores de permeación (en mol/m<sup>2</sup>.s.Pa) (Ejemplo 3)*

40	Gas	Temperatura, °C		
		25	100	150
45	He	$53.0 \times 10^{-10}$	$74.0 \times 10^{-10}$	$83.4 \times 10^{-10}$
	CO <sub>2</sub>	$27.1 \times 10^{-10}$	$38.5 \times 10^{-10}$	$37.7 \times 10^{-10}$
50	O <sub>2</sub>	$11.6 \times 10^{-10}$	$15.4 \times 10^{-10}$	$16.6 \times 10^{-10}$
	N <sub>2</sub>	$3.2 \times 10^{-10}$	$5.5 \times 10^{-10}$	$7.1 \times 10^{-10}$
55	CH <sub>4</sub>	$3.1 \times 10^{-10}$	$5.7 \times 10^{-10}$	$7.8 \times 10^{-10}$

60

# ES 2 151 815 B1

TABLA 6

*Permesselectividades ( $\alpha_{i,j}$ ) para diferentes parejas de gases (Ejemplo 3)*

Temperatura, °C	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
25	3.6	16.6	8.7	8.5
100	2.8	13.4	6.7	7.0
150	2.3	11.8	4.8	5.3

Ejemplo 4

Una membrana de carbono soportada sobre un substrato macroporoso fue preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que:

La disolución polimérica precursora tenía una composición de un 16% (en peso) de Matrimid<sup>®</sup> 5218 en  $\gamma$ -Butirolactona.

La velocidad de giro utilizada para la dispersión de la disolución polimérica sobre el substrato fue de 5000 r.p.m.

El proceso de gelificación se realizó en una mezcla agua/metanol en una proporción 75:25.

La membrana de carbono fue obtenida por carbonización de la membrana polimérica a 475°C según el método descrito en el Ejemplo 1 y está formada por una capa densa de 12  $\mu$ m de espesor.

Los valores de permeación y selectividad de las diferentes parejas de gases, medidos a una temperatura de 25°C, se indican en las Tablas 7 y 8.

TABLA 7

*Valores de permeación (en mol/m<sup>2</sup>.s.Pa) a distintas temperaturas (Ejemplo 4)*

Gas	Temperatura, °C				
	25	50	75	100	150
He	6.0x10 <sup>-10</sup>	7.6x10 <sup>-10</sup>	10.1x10 <sup>-10</sup>	11.1x10 <sup>-10</sup>	16.6x10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	2.4x10 <sup>-10</sup>	3.3x10 <sup>-10</sup>	4.4x10 <sup>-10</sup>	4.7x10 <sup>-10</sup>	5.6x10 <sup>-10</sup>
O <sub>2</sub>	0.9x10 <sup>-10</sup>	1.1x10 <sup>-10</sup>	1.3x10 <sup>-10</sup>	1.5x10 <sup>-10</sup>	2.0x10 <sup>-10</sup>
N <sub>2</sub>	0.2x10 <sup>-10</sup>	0.2x10 <sup>-10</sup>	0.3x10 <sup>-10</sup>	0.4x10 <sup>-10</sup>	0.7x10 <sup>-10</sup>
CH <sub>4</sub>	0.2x10 <sup>-10</sup>	0.2x10 <sup>-10</sup>	0.3x10 <sup>-10</sup>	0.5x10 <sup>-10</sup>	0.8x10 <sup>-10</sup>

TABLA 8

*Permesselectividades ( $\alpha_{i,j}$ ) para diferentes parejas de gases (Ejemplo 4)*

Temperatura, °C	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
25	4.5	30.0	12.0	12.0
50	5.5	38.0	16.5	16.5
75	4.3	33.7	14.7	14.7
100	3.7	27.7	9.4	11.7
150	2.8	23.7	7.0	8.0

## Ejemplo 5

Una membrana polimérica de Matrimid<sup>®</sup> 5218 soportada sobre un sustrato macroporoso fue preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero en este caso, el agente coagulante fue una mezcla de agua/propanol al 50 % a temperatura ambiente. La membrana de carbono preparada por carbonización de la membrana polimérica a 450°C según el método descrito en el Ejemplo 1. La membrana resultante está constituida por una capa densa de 2-3  $\mu\text{m}$  de espesor.

Los valores de permeación y selectividad de las diferentes parejas de gases, medidos a una temperatura de 25°C, se indican en las Tablas 9 y 10.

TABLA 9

*Valores de permeación (en mol/m<sup>2</sup>.s.Pa) (Ejemplo 5)*

Gas	Temperatura, °C				
	25	50	75	100	150
He	11.8x10 <sup>-10</sup>	15.8x10 <sup>-10</sup>	19.3x10 <sup>-10</sup>	20.9x10 <sup>-10</sup>	25.2x10 <sup>-10</sup>
CO <sub>2</sub>	2.5x10 <sup>-10</sup>	4.9x10 <sup>-10</sup>	6.2x10 <sup>-10</sup>	6.8x10 <sup>-10</sup>	8.5x10 <sup>-10</sup>
O <sub>2</sub>	1.4x10 <sup>-10</sup>	1.9x10 <sup>-10</sup>	2.2x10 <sup>-10</sup>	2.6x10 <sup>-10</sup>	3.5x10 <sup>-10</sup>
N <sub>2</sub>	0.2x10 <sup>-10</sup>	0.4x10 <sup>-10</sup>	0.6x10 <sup>-10</sup>	0.7x10 <sup>-10</sup>	1.3x10 <sup>-10</sup>
CH <sub>4</sub>	0.2x10 <sup>-10</sup>	0.4x10 <sup>-10</sup>	0.5x10 <sup>-10</sup>	0.6x10 <sup>-10</sup>	1.5x10 <sup>-10</sup>

# ES 2 151 815 B1

TABLA 10

*Permesselectividades ( $\alpha_{i,j}$ ) para diferentes parejas de gases (Ejemplo 5)*

Temperatura, °C	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
25	7.0	59.0	12.5	12.5
50	4.7	39.5	12.2	12.2
75	3.7	32.2	12.4	10.3
100	3.7	29.8	11.3	9.7
150	2.7	19.4	5.7	6.5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, formadas por una película simétrica de carbono casi exenta de defectos, para la separación de gases, **caracterizado** por las siguientes etapas:

a) Formación de una disolución del polímero.

b) Formación de una película compuesta por una disolución polimérica depositada sobre un sustrato de carbono macroporoso.

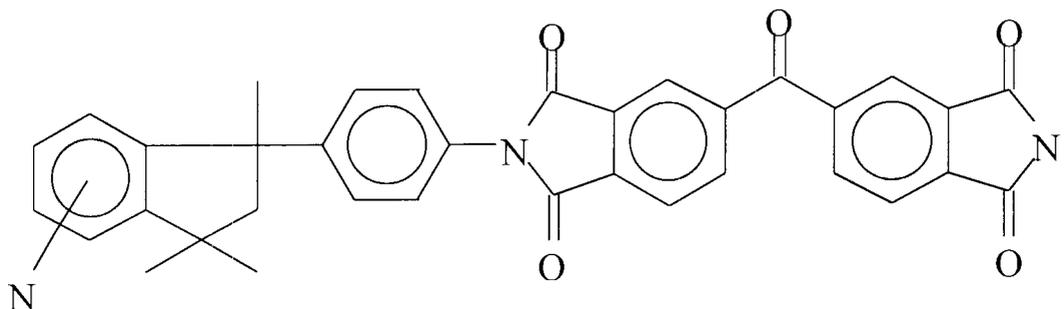
c) Coagulación de la película polimérica, con formación de una estructura polimérica sólida, por inmersión de la misma en un baño líquido consistente en un agente precipitante.

d) Tratamiento térmico a vacío de la película polimérica coagulada, a temperaturas tales que ocurra su carbonización y transformación en una película de carbono de carácter microporoso, depositada y adherida al sustrato de carbono macroporoso.

2. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la película polimérica se forma uniformemente sobre el sustrato de carbono macroporoso haciendo girar éste a velocidades entre 1500 y 5000 r.p.m.

3. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la membrana de carbono soportada sobre un sustrato de carbono macroporoso se obtiene mediante un único ciclo de recubrimiento-carbonización.

4. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polímero es la poliimida Matrimid<sup>®</sup> 5218, producto manufacturado por Ciba-Geigy, y cuya fórmula es



5. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polímero se encuentra en una concentración alrededor del 20 % (en peso), y el disolvente se selecciona dentro de los siguientes compuestos: 1-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAc).

6. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente precipitante es seleccionado entre los líquidos siguientes: agua, alcohol metílico, alcohol propílico o mezclas entre algunos de ellos.

7. Procedimiento para la preparación de membranas de carbono para la separación de gases permanentes, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la carbonización de la película polimérica coagulada se realiza mediante lento calentamiento, a vacío, hasta una temperatura comprendida entre 475°C y 800°C.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: B01D 53/22, 67/00, 69/02, 69/10, 71/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4685940 A (ABRAHAM SOFFER et al.) 11.08.1987	
A	EP 428052 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 22.05.1991 & ES 2110958	
A	EP 254551 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.) 27.01.1988 & ES 2054674	
A	EP 474424 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.) 11.03.1992	
A	GB 2199786 A (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 20.07.1988	

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**  
22.11.2000

**Examinador**  
A. Amaro Roldán

**Página**  
1/1