



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 912**

51 Int. Cl.:

**B01D 71/02** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

**B01D 69/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06765229 .7**

96 Fecha de presentación : **04.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1909949**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54

Título: **Membranas de carbono.**

30

Prioridad: **05.08.2005 GB 0516154**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.09.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2011**

73

Titular/es: **MemfoACT AS**  
**Industriveien 39E**  
**7080 Heimdal, NO**

72

Inventor/es: **Hagg, May-Britt y**  
**Lie, Jon, Arvid**

74

Agente: **Peral Cerdá, David**

ES 2 364 912 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Membranas de carbono.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción y posterior regeneración de membranas de carbono así como también a tipos novedosos de membranas de carbono derivadas *per se* de materiales precursores pretratados particulares.

10 Los científicos han investigado sobre modos de separar componentes de flujos gaseosos industriales durante muchos años. En la industria petroquímica, la separación de parafinas de sus olefinas correspondientes es un área de investigación principal. También se han investigado ampliamente modos de separar dióxido de carbono de flujos gaseosos, por ejemplo, para tratar de reducir los impactos del calentamiento global y modos de recuperar hidrógeno de flujos gaseosos, por ejemplo a los que puede recircularse el hidrógeno.

15 En general, se separan gases tales como dióxido de carbono y/o hidrógeno de mezclas de gases con, por ejemplo, metano, nitrógeno y/o monóxido de carbono mediante métodos de absorción reversibles que emplean varios disolventes físicos y/o químicos, o mediante adsorción reversible en lechos de adsorbentes (por ejemplo carbón activado). Como los procedimientos convencionales para tratar dióxido de carbono e hidrógeno consumen mucha energía y dependen del uso de productos químicos adicionales, el coste así como también la demanda creciente de protección ambiental exigen procedimientos más eficaces para evolucionar más allá de la era térmica de procedimientos de separación. La tecnología de membranas es una técnica de separación no térmica de este tipo. La separación con membranas también reduce significativamente los requisitos de peso y espacio.

20 Se han estudiado las membranas de carbono, también conocidas como membranas de tamiz molecular de carbono (CMSM), durante más de dos décadas y se sabe que tienen tanto alta permeabilidad de gases como alta selectividad.

25 Saufi *et al.* en Carbon 42 (2004) 241-259 resumen las condiciones generales para la fabricación de membranas de carbono. Establecen que la formación de tales membranas implica normalmente seis fases: (1) selección del precursor, (2) preparación de la membrana polimérica, (3) pretratamiento, (4) pirólisis/carbonización, (5) postratamiento, (6) construcciones de módulos.

La elección del precursor es importante debido a que diferentes precursores producen diferentes clases de membranas de carbono. Los precursores adecuados incluyen resinas termoendurecibles, grafito, carbón, brea, plantas y más recientemente polímeros sintéticos tales como poliamida y poliacrilonitrilo. Las resinas fenólicas y la celulosa son materiales que se han usado ampliamente para formar membranas de carbono.

30 El documento GB 2207666, por ejemplo, da a conocer membranas que contienen celulosa. El documento US 4685940 también describe membranas de carbono compuestas por celulosa regenerada.

35 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que las membranas de carbono formadas a partir de una mezcla de componentes tratada especialmente, en concreto componentes de celulosa y componentes de hemi-celulosa pueden dar lugar a membranas de composición particularmente ventajosa. Los inventores han descubierto que cuando se trata una mezcla de este tipo con un ácido tal como ácido trifluoroacético provoca despolimerización de los componentes celulósicos hasta oligo o monosacáridos que pueden formarse para dar membranas de carbono ventajosas.

40 Los inventores también han descubierto sorprendentemente que tales membranas de carbono pueden regenerarse fácilmente. Se sabe que las membranas de carbono experimentan efectos de envejecimiento, es decir muestran pérdida de permeabilidad y selectividad con el tiempo. Se conocen en la técnica varias técnicas de regeneración. Éstas incluyen regeneración térmica, regeneración química, regeneración electrotérmica, regeneración ultrasónica o regeneración con microondas. De éstas, las técnicas térmicas, químicas y con microondas no están favorecidas debido a que consumen mucha energía y no pueden llevarse a cabo en línea. En cambio, es necesario regenerar la membrana mientras que no realiza su función pretendida. Este tiempo de inactividad no es viable económicamente a escala industrial. Naturalmente, podrían usarse dos conjuntos de membranas pero esto tiene una implicación en el coste y todavía requiere un tiempo de inactividad mientras se cambian las membranas para permitir la regeneración.

45 Además, la regeneración térmica tiene la desventaja adicional del posible quemado del carbono. La regeneración química requiere operaciones de eliminación química tras el tratamiento costosas y que llevan mucho tiempo y la regeneración con microondas requiere el uso de materiales que no son de la membrana que no se vean afectados por las microondas.

50 Las láminas de grafeno continuo de las membranas de carbono las hace conductoras y hace que la regeneración electrotérmica sea atractiva. La regeneración electrotérmica tiene el beneficio añadido de que puede llevarse a cabo en línea haciendo pasar corriente a través de la membrana a medida que continúa el procedimiento de separación. Las membranas de carbono de la invención sorprendentemente pueden regenerarse electrotérmicamente de esta manera.

Por tanto, considerada desde un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la producción de una membrana de carbono que comprende:

- (i) hacer reaccionar una mezcla de celulosa y hemicelulosa derivadas de pasta vegetal con ácido para hidrolizar los enlaces de celulosa para formar oligosacáridos o monosacáridos;
- (ii) colar la mezcla para formar una película,
- (iii) secar dicha película; y
- (iv) carbonizar dicha película.

Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona un método para separar un gas de una mezcla de gases que comprende dicho gas, por ejemplo separando dióxido de carbono o hidrógeno a partir de mezclas que contienen el mismo, que comprende hacer pasar dicha mezcla de gases a través de una membrana de carbono preparada mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente en el presente documento.

Las membranas de carbono pueden adoptar normalmente dos formas, soportadas o no soportadas. Las membranas no soportadas pueden ser fibras huecas, membranas planas o capilares. Las membranas soportadas (en las que una membrana delgada se soporta sobre un soporte) pueden ser planas o tubulares. Las presentes membranas de carbono pueden adoptar cualquiera de estas formas pero son preferiblemente fibras huecas o membranas planas soportadas sobre un soporte.

La primera fase en la formación de las membranas de carbono de la invención implica la selección y el pretratamiento del material precursor. En la presente invención, el material precursor debe comprender al menos componentes de celulosa y hemicelulosa. Por celulosa se entiende el polisacárido principal en plantas, es decir un polímero de unidades beta-D-glucosa unidas entre sí con eliminación de agua para formar cadenas que comprenden, por ejemplo, de 2000 a 4000 unidades.

Hemicelulosa es un tipo adicional de polisacárido que se encuentra en las paredes celulares de plantas que es soluble en y extraíble mediante disoluciones alcalinas diluidas. Estos dos componentes se encuentran normalmente en plantas tales como árboles. La mezcla de celulosas se proporciona convenientemente por tanto usando un extracto de pasta vegetal apropiado o la propia pasta vegetal, especialmente pasta de madera.

Antes de que el precursor pueda colarse para formar una película, es necesario tratar el material precursor con un ácido que puede hidrolizar los enlaces de celulosa para formar oligosacáridos o monosacáridos. El ácido trifluoroacético (TFA) es de particular utilidad a este respecto. También son útiles otros ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico. Pueden usarse ácidos orgánicos tales como TFA por sí mismos (es decir, puros) mientras que los ácidos inorgánicos están preferiblemente diluidos. Preferiblemente, es necesario que el ácido o la disolución del mismo pueda formar una disolución con el material precursor, es decir que pueda disolver los componentes de celulosa.

La cantidad de ácido que se emplea con relación a la pasta no es crítica aunque se prefiere que el ácido esté en gran exceso. La concentración de material precursor en el ácido puede ser del orden del 1% en peso. El tiempo de exposición del material precursor al ácido afecta al rendimiento eventual de la membrana. Por tanto, el tiempo de exposición, también denominado tiempo de hidrólisis, y definido como el tiempo desde que se disuelve por primera vez la mezcla en el ácido hasta el momento en que se seca la película de precursor, puede oscilar entre 7 días y 100 días, por ejemplo entre 14 y 80 días, preferiblemente entre 21 y 35 días.

También se prefiere que antes de colar la película, se haya añadido a la mezcla de celulosas tratada con el ácido al menos una sal metálica. Se cree que la adición de una sal metálica mejora la conductividad de la membrana permitiendo por tanto una mejor regeneración de la misma.

Sales metálicas adecuadas son sales de metales de transición y sales de Si (que se consideran que se encuentran dentro del término metal en este caso). Los metales especialmente preferidos incluyen Ca, Mg, Fe (por ejemplo  $\text{Fe}^{3+}$ ), Si, Ag y Cu. La sal puede ser un óxido, cloruro, sulfato o nitrato, especialmente un nitrato. Un compuesto sumamente preferido es nitrato de hierro (III).

Es necesario que la cantidad de sal metálica añadida se controle cuidadosamente para mejorar la conductividad pero evitando la fragilidad en la membrana formada. Una carga de metal demasiado alta da como resultado membranas de carbono que son demasiado frágiles. Por tanto, existe un equilibrio entre las propiedades mecánicas y la conductividad eléctrica. Las cantidades adecuadas con relación al peso de la mezcla incluyen del 0,5 al 6% en peso, por ejemplo del 1 a 5 % en peso.

Antes de la formación de la película, se prefiere que los componentes de la mezcla se mezclen meticulosamente, por ejemplo mediante sonicación. Entonces pueden colarse las películas usando una variedad de técnicas convencionales en forma o bien soportada o bien no soportada. Para la fabricación de membranas soportadas, están disponibles diversas opciones para el recubrimiento de soportes con películas delgadas. Éstas incluyen deposición ultrasónica, recubrimiento por inmersión, deposición en fase de vapor, recubrimiento por centrifugación y recubrimiento por pulverización.

También se conocen bien materiales de soporte adecuados e incluyen cerámica, acero y grafito.

5 Para membranas no soportadas, normalmente membranas de fibras huecas, se emplean procedimientos de hilado convencionales tal como se describe por ejemplo por A. Idris *et al.*, Optimization of cellulose acetate hollow fiber reverse osmosis membrane production using Taguchi method, J. Membrane Sci. 205 (2002) 223-237, y por el libro de M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2ª ed., Kluwer, Países Bajos 1996. Para membranas planas no soportadas, la disolución de celulosa y hemicelulosa tratadas con ácido puede verse simplemente sobre una superficie adecuada, por ejemplo una superficie de Teflon.

10 Una vez formada, es necesario secar la película. Esto puede lograrse de cualquier manera convencional, por ejemplo mediante secado ambiental seguido por exposición en un horno de vacío. Empezando el procedimiento de secado con un secado lento, se prevé que la homogeneidad de la película mejore. Temperaturas de secado apropiadas son de aproximadamente 100°C.

La mayoría de películas se tratan en este punto, por ejemplo se oxidan, se estiran o se tratan químicamente, antes de la carbonización. Es un beneficio adicional de esta invención que no sea necesario un pretratamiento de este tipo durante la formación de las membranas de carbono de esta invención.

15 El procedimiento de carbonización es la etapa más importante en la fabricación de membranas de carbono. El precursor de película se calienta bajo una atmósfera controlada a una velocidad de calentamiento específica durante un periodo determinado. El procedimiento permite la producción de membranas de carbono que llevan poros y hace que el producto tenga una cierta microporosidad de dimensiones moleculares que es responsable de las propiedades de tamiz molecular de la membrana de carbono.

20 En la presente invención, se lleva a cabo la carbonización preferiblemente a vacío o bajo una atmósfera inerte, por ejemplo de argón. La temperatura de carbonización final puede estar en el intervalo de 300 a 900°C, preferiblemente de 500 a 600°C, por ejemplo de 550°C. La velocidad de calentamiento puede ser de 0,5 a 2°C por minuto, por ejemplo de 1°C por minuto aunque durante el procedimiento de calentamiento, debe haber diversos periodos sin calentamiento en los que simplemente se mantienen las temperaturas. Estos periodos se denominan permanencias. Puede haber varias permanencias, por ejemplo de 2 a 7 permanencias durante el procedimiento de carbonización. Éstas pueden durar de aproximadamente 0,5 a 2 horas, por ejemplo tener 1 hora de duración y preferiblemente se extienden uniformemente durante todo el procedimiento de calentamiento. La figura 2 muestra un protocolo de calentamiento adecuado que podría manipularse por el experto en la técnica.

25 Se cree que las dos primeras permanencias son importantes para eliminar trazas residuales de agua y disolvente. El procedimiento de carbonización por tanto comprende preferiblemente al menos dos permanencias. Las permanencias posteriores permiten que la matriz del carbono se reordene y forme microporos entre capas ordenadas de manera turboestrática de láminas de grafeno. Las últimas permanencias podrían evitarse si las velocidades de calentamiento se mantienen bajas, por ejemplo inferiores a 1,5°C/min.

30 Es convencional el uso de un catalizador de carbonización durante el procedimiento de carbonización. Todavía un beneficio adicional del presente procedimiento es que no se requiere un catalizador de este tipo. La carbonización puede efectuarse por tanto en ausencia de un catalizador.

Una vez que se alcanza la temperatura final, el procedimiento de carbonización puede continuar durante 1 a 5 horas adicionales, por ejemplo 2 horas a esta temperatura. Después de esto, se permite que se enfríe la membrana de carbono antes de que se purgue el horno con aire ambiental y se retiren las membranas.

35 Las membranas de carbono planas formadas mediante este procedimiento tienen espesores en el intervalo de 1 a 100 µm, por ejemplo de 25 a 90 µm. Los tamaños de poro están generalmente en el intervalo de 0,2 a 1 nm, por ejemplo de 0,25 a 0,6 nm y preferiblemente son de tamaño uniforme. Las membranas que adoptan la forma de fibras huecas pueden tener espesores en el intervalo de 5 µm a 1 mm, con un espesor de pared de desde aproximadamente 1 micra hasta 300 micras.

40 Está dentro del alcance de la invención someter a las membranas de carbono formadas a tratamiento tras la carbonización, quizás para ajustar finamente las dimensiones y distribución de los poros o para reparar defectos que podrían existir en la membrana. Tales técnicas incluyen oxidación posterior, deposición química en fase de vapor, pirólisis posterior y recubrimiento. Saufi (citado anteriormente) resume los posibles tratamientos tras la carbonización en su publicación. Es una realización especialmente preferida, sin embargo, que las membranas producidas en esta invención no requieran tal tratamiento tras la carbonización.

45 Como se menciona anteriormente, las membranas de carbono de la invención pueden regenerarse electrotérmicamente. Por tanto, puede aplicarse una corriente a lo largo de la membrana para producir regeneración. Además, esto puede llevarse a cabo mientras la membrana está en uso. La aplicación de corriente a lo largo de la membrana no afecta a su capacidad para separar mezclas de gases. En algunas situaciones, por ejemplo para la separación de dióxido de carbono, la permeabilidad aumenta en realidad. Sin querer limitarse por la teoría, se prevé que un gas adsorbido, tal como dióxido de carbono, pueda desorberse rápida y eficazmente de la membrana mediante el paso de una corriente continua. Se alteran las fuerzas de van der Waals entre el esqueleto carbonado y el dióxido de carbono

o quizás se invierten mediante la corriente eléctrica. Como resultado, se libera o repele el dióxido de carbono adsorbido de la superficie microporosa y se produce la desorción. El mismo efecto puede aplicarse a otros gases adsorbidos.

La corriente aplicada a lo largo de la membrana puede variar pero no debe ser tan alta que provoque quemado en la membrana. Una corriente de 1 a 60 mA, preferiblemente de 20 a 40 mA, por ejemplo de 30 mA es apropiada aunque esto puede variar dependiendo del tamaño de la membrana de carbono. Los inventores también han descubierto que el procedimiento de regeneración puede llevarse a cabo no sólo de manera periódica sino también continua para maximizar la separación de gases.

Por tanto, considerado desde un aspecto adicional, la invención proporciona un procedimiento para la separación de un gas de una mezcla de gases que comprende dicho gas, comprendiendo dicho procedimiento hacer pasar dicha mezcla de gases a través de una membrana de carbono tal como se definió anteriormente en el presente documento, regenerándose dicha membrana de manera periódica o continua mediante el paso de corriente continua a su través.

Los gases que pueden separarse de mezclas de gases usando las membranas de la invención incluyen dióxido de carbono e hidrógeno. Las combinaciones separadas preferidas incluyen hidrógeno/metano, hidrógeno de gas natural, dióxido de carbono de biogás o gas natural, separación de cualquier componente hidrógeno/dióxido de carbono/metano/monóxido de carbono procedente de gasificación de carbón o reformado con vapor de hidrocarburos. Las membranas separan gases siendo selectivamente más permeables para determinados gases que para otros, tal como se muestra en los ejemplos siguientes.

El modo en que se instala la membrana en un dispositivo o módulo adecuado puede afectar al rendimiento de la membrana. El experto en la técnica puede adaptar los módulos para satisfacer sus necesidades. Por tanto, puede ser posible usar una serie de membranas de carbono preparadas mediante el procedimiento anterior que tienen diferentes tamaños de poro.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a las figuras y ejemplos no limitantes siguientes.

#### 25 Breves descripciones de las figuras

La figura 1 muestra un montaje experimental para la carbonización. Se coloca la membrana de precursor (no mostrada) dentro de un tubo (1) de alúmina sellado con tapones (2) terminales de acero inoxidable. Se efectúa el calentamiento usando un horno (3) tubular. La reacción de carbonización tiene lugar a vacío de modo que el tubo (1) se conecta mediante tubos (4) flexibles mediante una válvula (5) de diafragma a una bomba (6) de vacío. La trampa (7) fría condensa cualquier vapor emitido durante el procedimiento de carbonización y se recoge cualquier material particulado en un filtro (8) de partículas. El transmisor (9) de presión mide la presión en el sistema.

La figura 2 muestra un protocolo de temperatura frente a tiempo para la carbonización. La figura 3 muestra la pérdida de peso para la pasta pura (550°C, empapado 2 h) como una función del tiempo de exposición a TFA. Las barras de error tienen una longitud 2 veces la desviación estándar para cada lote de carbonización. La figura 4 muestra el rendimiento de separación para carbonos (550°C, empapado 2 h) de diferentes tiempos de exposición del precursor en TFA (gases individuales a 30°C, 2 bar).

La figura 5 muestra un montaje experimental para una celda de prueba de membrana y regeneración electrotrémica. La membrana (10) de carbono se mantiene en su lugar usando cinta (12) de aluminio y una resina (13) epoxídica. Pegamento (14) conductor permite que se conecten cables (15) monofilares a lados opuestos de la membrana. La junta (11) tórica se asienta en un disco (16) circular que puede atornillarse a un portador a través de orificios (17). Se suministra potencia desde el suministro (18).

La figura 6 muestra el efecto de la corriente eléctrica sobre la permeabilidad al CO<sub>2</sub>. Se representa el flujo de CO<sub>2</sub> relativo con y sin corriente como una función de tiempo de exposición a CO<sub>2</sub>. Cada prueba de permeación se ejecutó durante 7 horas a 30°C y una presión de alimentación de 2 bar. Se degeneraron los carbonos mediante exposición estática en 1 atm de CO<sub>2</sub> a 30°C.

#### Ejemplo 1: Formación de película

Se disolvió la pasta (una mezcla de celulosa y hemicelulosa) en ácido trifluoroacético (TFA) a una concentración de aproximadamente el 1% en peso. Los tiempos de hidrólisis fueron de 6 días, 14 días o 74 días.

Se agitó la disolución durante la noche y entonces se sometió a ultrasonidos con una varilla de 6 mm de VibraCell 130 (Sonics & Materials, Inc., CT, EE.UU.) durante 2 minutos a 80 micras de amplitud.

Se coló una película sobre una placa de Teflon™ a temperatura ambiente. Se cubrió la película para protegerla del polvo y para saturar la atmósfera por encima de la superficie de la película con el fin de ralentizar la velocidad de evaporación, aumentando de ese modo la homogeneidad de la película resultante. Se dejó el precursor de pelí-

cula colada a temperatura ambiente y después de 4 días se secó finalmente en un horno de vacío a 105°C durante aproximadamente 18 horas.

#### Ejemplo 2: Procedimiento de carbonización

Se carbonizaron películas a vacío en un horno tubular (Carbolite® TZF 12/100/900), usando un tubo de trabajo de alúmina y una rejilla de acero inoxidable como soporte para las películas. Se muestra el montaje en la figura 1.

El protocolo básico tenía una temperatura final de 550°C, se mantuvo durante 2 horas, una velocidad de calentamiento de 1°C/min. y varias permanencias. El protocolo aparece en la figura 2. Después de que se alcanzara la temperatura final se permitió que el sistema se enfriase de manera natural hasta una temperatura inferior a 50°C, antes de que se purgara el horno con aire ambiental y se retiraran las películas.

#### Ejemplo 3: Prueba de permeación

Se enmascararon las películas de carbono circular usando una cinta de aluminio impermeable, dejando abierta una zona de permeación definida. Se aplicó entonces resina epoxídica a lo largo de la superficie de contacto entre la cinta y el carbono. Se usó un disco de metal sinterizado cubierto con un papel de filtro como soporte para la película en la celda de prueba. Se sometieron a prueba gases individuales a 30°C y una presión de alimentación de 2 bar (se evacua el lado de permeado) en un montaje de aumento de presión convencional (transductor de presión MKS Baratron®, intervalo de 0-100 mbar) con registro de datos LabView®. Se describe el método y el montaje experimentales en K.C, O'Brien, W.J. Koros, T.A. Barbari y E.S. Sanders, A new technique for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films, J. Membrane Sci., 29 (1986) 229-238 y M.R. Coleman, Isomers of fluorine-containing polyimides for gas separation membranes, tesis doctoral Univ. de Texas en Austin TX, EE.UU., 1989.

El orden de prueba fue siempre nitrógeno, hidrógeno, metano, oxígeno, dióxido de carbono, SF<sub>6</sub>, y finalmente nitrógeno de nuevo para medir cualquier grado de envejecimiento (pérdida de productividad). Este orden de prueba impide que los gases fuertemente adsorbentes alteren el rendimiento de los gases más ideales o que no interactúan, en carbono. Se ejecutaron las pruebas durante varias horas o días, para garantizar que pasó la fase transitoria de difusión. Se evacuó el sistema de permeación durante la noche entre cada prueba de gases.

#### Ejemplo 4: Efecto del tiempo de hidrólisis sobre el rendimiento de carbonos procedentes de pasta sin aditivos metálicos

Tabla 1

Descripciones de carbonos procedentes de pasta pura expuesta a TFA durante diferentes tiempos (carbonizado a 550°C, empapado 2 h).					
ID de la muestra	Tiempo de hidrólisis [días]	Aspecto del precursor*	Aspecto del carbono <sup>#</sup>	Pérdida de peso del lote de carbono [%]	Contracción del diámetro [%]
C-6	6	Flexible, rugoso	Negro/gris, apagado, rugoso	84,4-84,5	42-46
C-14	14	Negro, frágil, liso	Negro, brillante, liso	80,6-81,2	-
C-74	74	Negro, frágil, liso	Negro, brillante, liso	71,9-72,6	31

\*antes de la carbonización, <sup>#</sup>tras la carbonización

(La pérdida de peso del lote de carbono es la pérdida de peso con relación al peso de la película de precursor. La contracción del diámetro se refiere al diámetro de antes a tras la carbonización).

La despolimerización y formación de furano pueden explicar la producción de carbono aumentada cuando se aumenta el tiempo de exposición a TFA en la tabla 1. Los furanos son particularmente estables térmicamente debido a su naturaleza aromática. Los furanos son también más volátiles que el levoglucosano, un producto intermedio de carbonización principal conocido de la celulosa, por tanto, que puede sobrevivir a altas temperaturas.

También puede especularse que los fragmentos más pequeños se mueven más fácilmente alrededor que las cadenas más largas formando así la estructura aromática, turboestrática del carbono (análoga a la mesofase del carbono para carbonos grafitizables). Las cadenas más largas son menos móviles y pueden tener más dificultades en reordenarse a sí mismas antes de que se forme la fase de carbono.

5 Ejemplo 5:

Se repitieron los ejemplos 1 a 3 usando pasta (una mezcla de celulosa y hemicelulosa) como material de partida y con tiempos de hidrólisis variables. Se representan gráficamente los resultados de pérdida de peso de la hemicelulosa obtenidos en la figura 3.

Ejemplo 6: Resultados de permeación

10 Los resultados de la prueba de permeación para varios gases usando las membranas del ejemplo 5 se proporcionan en la tabla 2 y la figura 4 para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Tabla 2

Resultados para carbonos (550°C, empapado 2 h) procedentes de pasta pura expuesta a TFA durante 6, 14 y 74 días, respectivamente.								
<b>Película</b>	<b>Espesor [micras] ± 2DE</b>	<b>P<sub>N2</sub> [Barrer]</b>	<b>P<sub>H2</sub> [Barrer]</b>	<b>P<sub>CH4</sub> [Barrer]</b>	<b>P<sub>O2</sub> [Barrer]</b>	<b>P<sub>CO2</sub> [Barrer]</b>	<b>P<sub>SF6</sub> [Barrer]</b>	<b>Envejecimiento [% de cambio en permeabilidad a N<sub>2</sub>]</b>
C-6	86±7	29×10 <sup>3</sup>	55×10 <sup>3</sup>	32×10 <sup>3</sup>	17×10 <sup>3</sup>	28×10 <sup>3</sup>	21×10 <sup>3</sup>	-18
C-14	40±4	4,2	9,4×10 <sup>2</sup>	4,6	54	1,9×10 <sup>2</sup>	0,63	+14
C-74	46±9	5,7	8,6×10 <sup>2</sup>	1,3	48	1,5×10 <sup>2</sup>	-	-24
(Para la conversión de Barrer a kmol×m×m <sup>-2</sup> ×s <sup>-1</sup> ×kPa <sup>-1</sup> , dividir entre 2,99×10 <sup>15</sup> ).								

15 La exposición a TFA durante sólo 6 días dio como resultado películas que muestran difusión de Knudsen (véanse, por ejemplo O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) y difusión superficial (véanse, por ejemplo CO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>). Después de 2 semanas se alcanzó un umbral crítico en el procedimiento de hidrólisis, y parece que el rendimiento de separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> aumenta con el tiempo. La variación en el tiempo de exposición entre 14 y 74 días tiene una influencia menor sobre la permeabilidad, según la figura 4.

20 Los resultados indican que los furanos son un producto intermedio clave en la formación de microporosidad con alto rendimiento de separación. Se obtiene el mejor rendimiento de separación (mejor combinación de permeabilidad y selectividad) para el tiempo de hidrólisis más largo (figura 4). La conversión a furanos aumenta con el tiempo de hidrólisis creciente. Es favorable que también se forme este producto intermedio antes de la carbonización a través de tratamiento ácido, y no sólo durante el procedimiento de carbonización.

Ejemplo 7: Regeneración

25 Se repitieron los ejemplos 1 a 3 usando pasta de madera como material de partida y tratamiento con TFA durante 14 días. Se añadió nitrato de hierro (III) (FeN) a diversas concentraciones a la disolución de TFA/pasta. El contenido metálico era del 1,8% en peso para un lote y del 4,4% en peso para otro lote.

30 Se usó regeneración electrotérmica. Se sometió a prueba la soldadura como manera de unir cables monofilares a la membrana. Se usó una pasta de soldadura para aumentar la capacidad de humectación de la soldadura de estaño sobre carbono, pero una mala adhesión siguió siendo un problema. Por tanto, se usó una resina epoxídica conductora de 2 componentes. Se aplicó una densidad de corriente creciente sobre una membrana de prueba (sin enmascarar), y se encontró que 30 mA (17,5 V de CC) era una densidad de corriente que el carbono podía soportar durante varias horas a temperatura ambiente. Una corriente de 100 mA produjo el quemado del carbono. Se enmascaró entonces una membrana de carbono. Después de que se secase la resina epoxídica común, y se encontró que la membrana funcionaba, se conectaron los cables monofilares con pegamento conductor en regiones opuestas en el lado de alimentación de la membrana y entonces se curaron (figura 5).

Cada una de las pruebas de permeación con corriente aplicada duró 7 horas, con una corriente continua constante de 30 mA. Se evacuó la membrana durante toda la noche entre cada prueba de gases. Para evaluar el efecto de la corriente eléctrica, también se sometió a la prueba de permeación un carbono sin cables del mismo lote (7 horas al

día). Se degeneraron los carbonos mediante exposición estática en 1 atm de CO<sub>2</sub> a 30°C. Se diseñó una serie experimental para proporcionar a las dos membranas un historial similar.

Se proporcionan los datos de la membrana y las permeabilidades de los gases individuales en la tabla 3.

Tabla 3

Resultados de la carbonización (550°C, empapado 2 h) de pasta de madera que contiene nitrato metálico (gases individuales, 2 bara en el lado de alimentación, 30°C)							
Película	Pérdida de peso [%] ± 2DE	Espesor [micras] ± 2DE	P <sub>H2</sub> [Barrer]	P <sub>CH4</sub> [Barrer]	P <sub>CO2</sub> [Barrer]	P <sub>O2</sub> [Barrer]	P <sub>N2</sub> [Barrer]
C-FeN 1,8	69,0±0,8	74,8±7,7	10×10 <sup>2</sup>	2,1	3,1×10 <sup>2</sup>	86	8,2
C-FeN 4,4	82,85±0,04	63,8±5,7	-	29	4,2×10 <sup>2</sup>	-	37
Para la conversión de Barrer a kmol×m×m-2×s-1×kPa-1, dividir entre 2,99×10 <sup>15</sup>							

5

Ejemplo 8: Degeneración y regeneración:

Se escogieron carbonos con el 4,4% en peso de FeN para experimentos de degeneración y regeneración, debido a su mayor conductividad La tabla 4 proporciona algunos resultados clave para el carbono con cables y sin cables.

Tabla 4

Resumen del rendimiento de carbono con cables y sin cables (gases individuales a 30°C y 2 bar).			
Propiedad	Carbono con cables		Carbono sin cables
<i>Permeabilidad inicial [Barrer]:</i>		<i>Corriente encendida/apagada</i>	
N <sub>2</sub>	36,9	Apagada	36,9*
CH <sub>4</sub>	28,7	Apagada	28,7*
CO <sub>2</sub>	420	Apagada	420*
Cambio en el flujo de CO <sub>2</sub> durante las pruebas de permeación (%)	+56	Encendida	+8,3
Cambio en el flujo de CH <sub>4</sub> durante las pruebas de permeación (%)	-10	Encendida	-58
Cambio en el flujo de CO <sub>2</sub> durante el envejecimiento en 1 atm de CO <sub>2</sub> (%)	+6,1	Encendida	-62
<i>Permeabilidad final [Barrer]:</i>			
N <sub>2</sub>	24,7	Apagada	6,5
CH <sub>4</sub>	17,7	Apagada	3,4
CO <sub>2</sub>	393	Apagada	172
<i>Permeabilidad inicial [Barrer]:</i>			
Cambio global en el flujo de CO <sub>2</sub> (%)	+65	Encendida	-59
Cambio global en el flujo de CH <sub>4</sub> (%)	0,2	Encendida	-88
*se supuso que era similar a la membrana con cables			

La aplicación de corriente eléctrica aumenta la permeabilidad global al  $\text{CO}_2$  en un 65%, mientras que la permeabilidad global al  $\text{CH}_4$  no cambia. Para el carbono sin cables la permeabilidad al  $\text{CO}_2$  se reduce a más de la mitad.

5 La figura 6 muestra los resultados de los experimentos de envejecimiento y regeneración. Debido a que los carbonos son del mismo lote de carbonización, se supone que la permeabilidad inicial del carbono sin cables era la misma que para el carbono con cables. Los resultados indican un efecto significativo de la corriente eléctrica aplicada. La corriente eléctrica puede usarse no sólo como un método de regeneración periódica, sino también de modo continuo, facilitando el transporte de  $\text{CO}_2$ , pero bloqueando el  $\text{CH}_4$ .

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una membrana de carbono que comprende:
  - (i) hacer reaccionar una mezcla de celulosa y hemicelulosa derivadas de pasta vegetal con ácido para hidrolizar los enlaces de celulosa para formar oligosacáridos o monosacáridos;
  - (ii) colar la mezcla para formar una película,
  - (iii) secar dicha película; y
  - (iv) carbonizar dicha película.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho ácido es ácido trifluoroacético.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se añade una sal metálica a la mezcla de la etapa (i).
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha sal metálica forma del 0,5 al 6% en peso de dicha mezcla.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que dicha sal metálica es nitrato de hierro (III).
6. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que se proporciona la mezcla de celulosa y hemicelulosa usando pasta de madera.
7. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que las etapas (i) a (iii) llevan de 7 a 100 días.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que las etapas (i) a (iii) llevan de 21 a 35 días.
9. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la temperatura de carbonización final es de 500 a 600°C.
10. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la etapa de carbonización (iv) comprende al menos dos permanencias.
11. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que se efectúa la etapa (iv) en ausencia de un catalizador.
12. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, que comprende además una etapa de regeneración (v) en la que se aplica una corriente a lo largo de la membrana de carbono.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha corriente es de 1 a 60 mA.
14. Procedimiento para la separación de un gas de una mezcla de gases que comprende dicho gas, comprendiendo dicho procedimiento hacer pasar dicha mezcla de gases a través de una membrana de carbono formada mediante el procedimiento según la reivindicación 1.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicha membrana se regenera de manera periódica o continua mediante el paso de corriente continua a su través.
16. Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, en el que el gas que se separa es dióxido de carbono o hidrógeno.

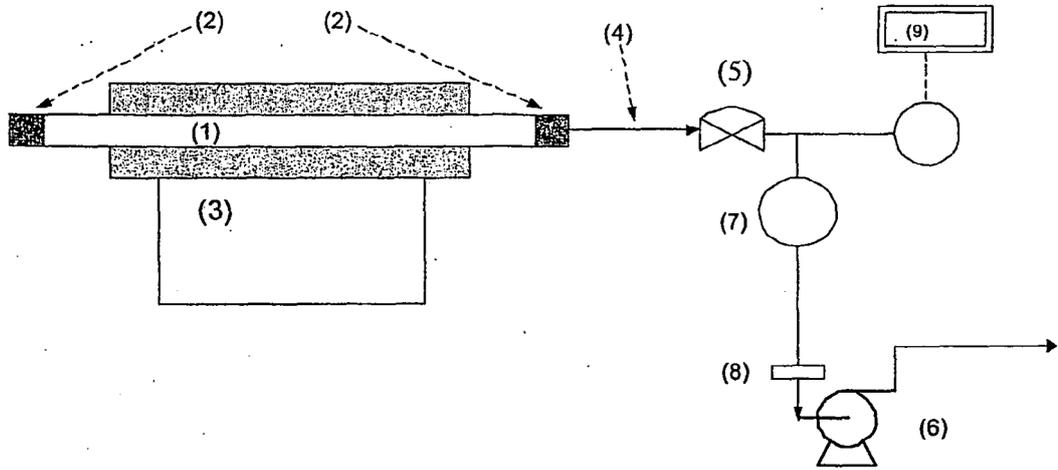


Fig. 1

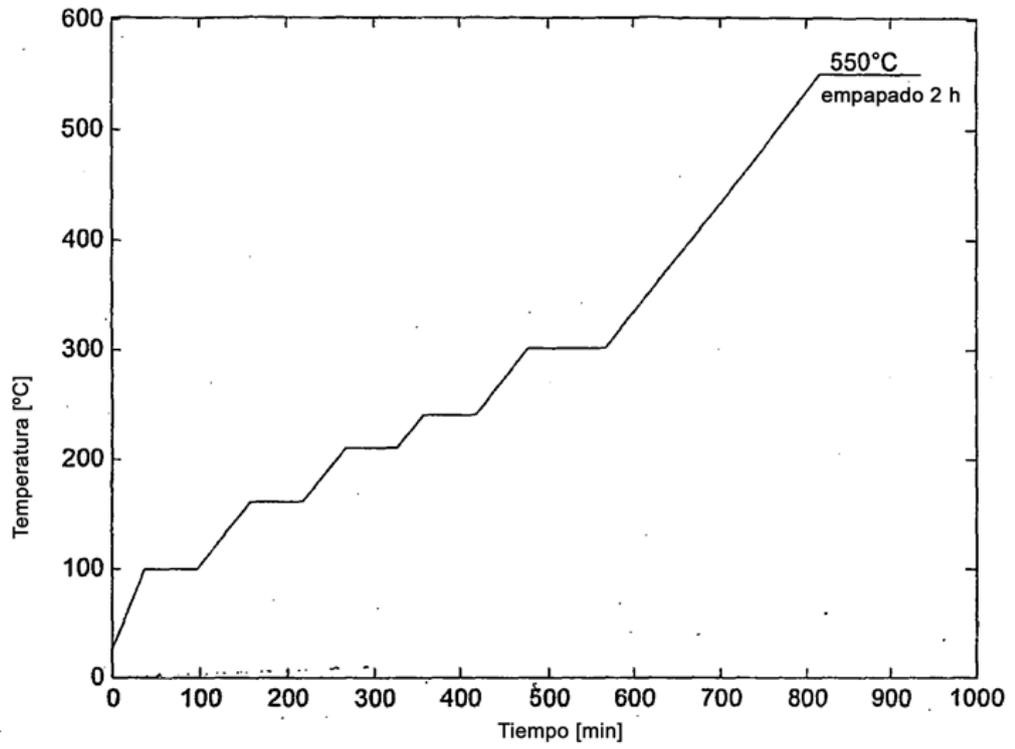


Fig. 2.

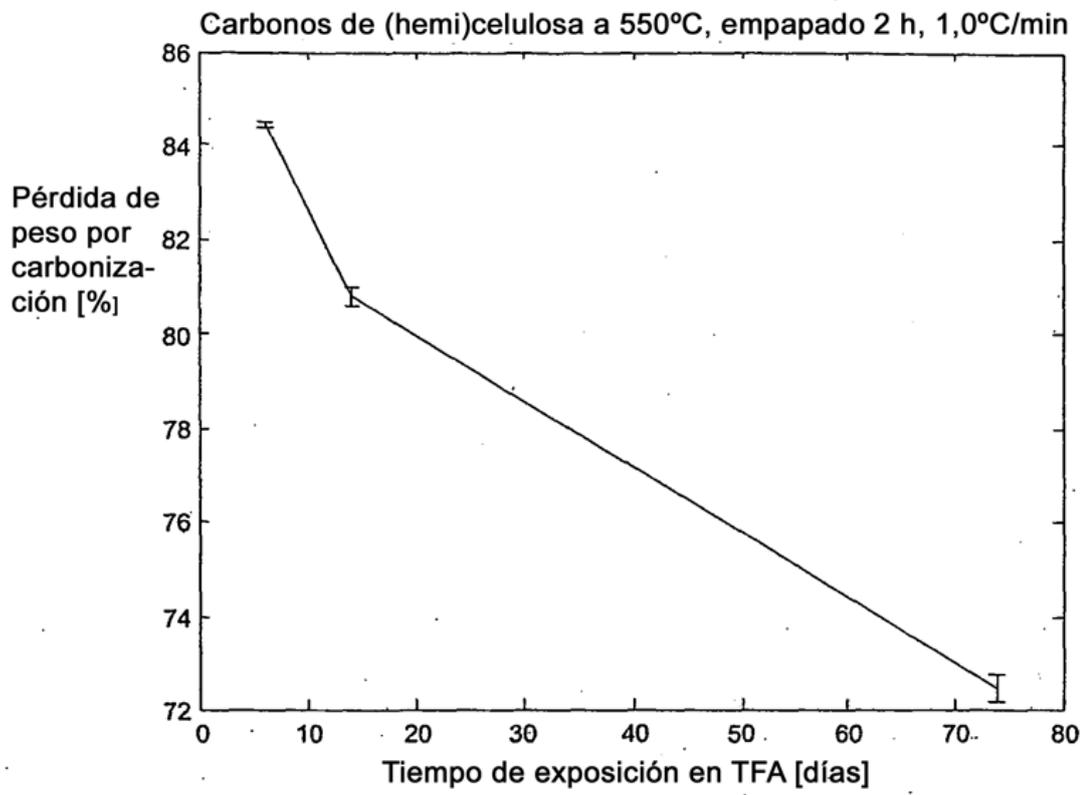


Fig. 3.

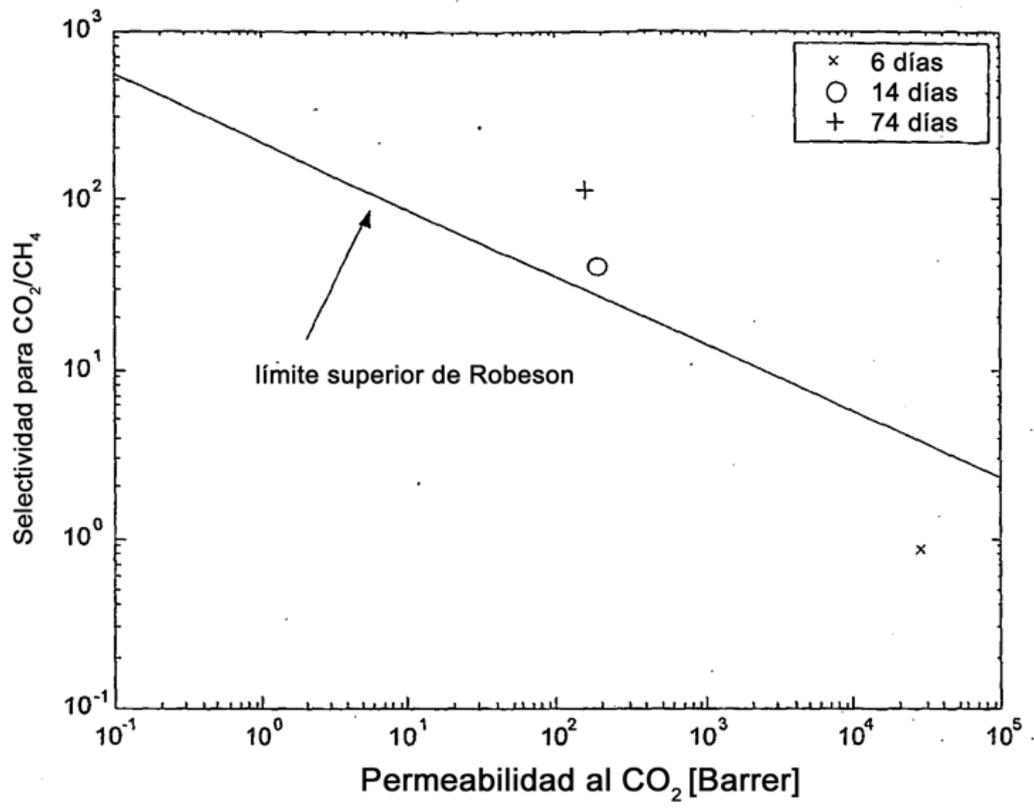


Fig. 4.

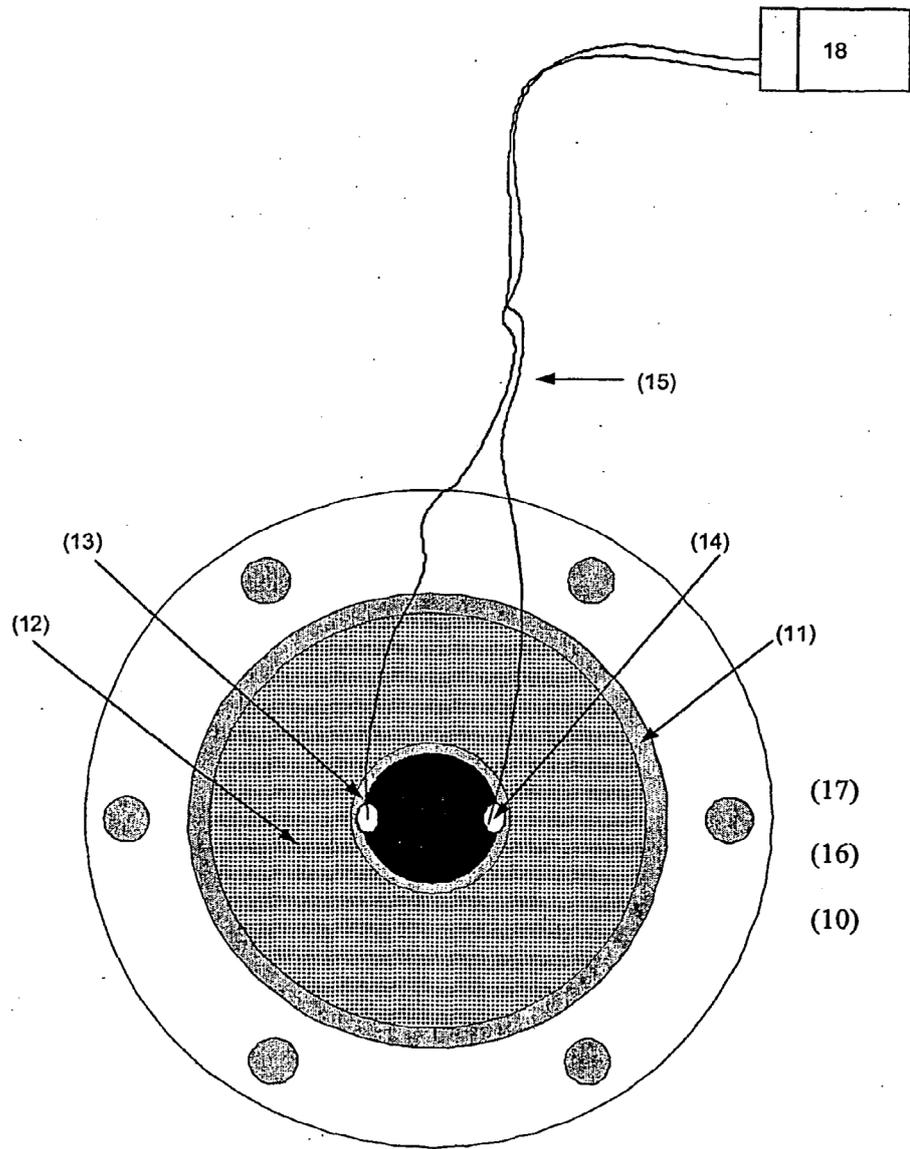


Fig. 5

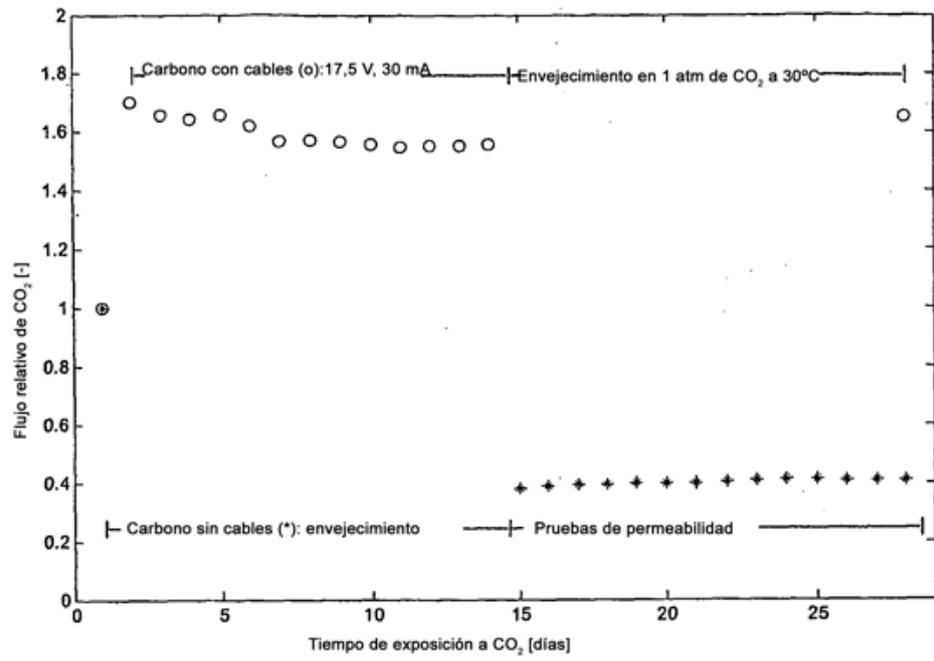


Fig. 6.