

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 953**

51 Int. Cl.:

B01D 71/02 (2006.01)
B01D 71/70 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)
C08L 83/14 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2009 E 09788231 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2300134**

54 Título: **Membrana híbrida de sílice para la eliminación del agua de alcoholes inferiores y la separación del hidrógeno**

30 Prioridad:

14.07.2008 EP 08160320

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

25.04.2013

73 Titular/es:

**STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM
NEDERLAND (100.0%)
Westerduinweg 3
1755 LE Petten, NL**

72 Inventor/es:

**KREITER, ROB;
CASTRICUM, HESSEL LENNART;
VENTE, JAAP FERDINAND;
TEN ELSHOF, JOHAN EVERT;
RIETKERK, MARIA DIRKJE ANNA y
VAN VEEN, HENK, MARTIN**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 401 953 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

Membrana híbrida de sílice para la eliminación del agua de alcoholes inferiores y la separación del hidrógeno

5 [0001] La invención se refiere a una membrana híbrida orgánica-inorgánica microporosa con tamaños de poros inferiores a 0,6 nm, adecuada para separaciones de gases y líquidos y a un proceso para producir tal membrana.

Antecedentes

10 [0002] Alcoholes inferiores, tales como el metanol, etanol y propanol, se aplican cada vez más como combustibles de transporte sostenible. La producción de estos alcoholes propone nuevos desafíos de separación. En forma de ejemplo, la producción de etanol en las reacciones de fermentación produce concentraciones de 5-15 % de etanol en una mezcla acuosa. La eliminación selectiva del etanol de esta mezcla de fermentación es difícil, debido a la presencia de componentes ácidos y agentes de contaminación tales como la levadura y componentes de alto peso molecular de materias primas biológicas. La destilación de tales mezclas produce mezclas de etanol/agua que contienen aún al menos un 4 % de agua. Debido al azeótropo de etanol/agua. Mezclas de agua/alcohol de proporciones variables, por ejemplo que contiene 1-15 % de agua, se pueden purificar usando membranas selectivas de agua.

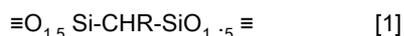
20 [0003] Las membranas de sílice puro microporosas del estado de la técnica han expuesto buenas propiedades de separación en ambas separaciones de gas y líquido, pero sufren con la hidrólisis debido a una interacción importante con el agua adsorbida a temperaturas de funcionamiento relevantes (95°C y superiores). Esto llevó a una rápida degradación de la estructura microporosa y a la pérdida de selectividad. De Vos et al., 1999 EP-A 1089806) desarrollaron membranas de sílice hidrofóbico (también conocidas como membranas de sílice metilado) para la separación de gases y líquidos y propusieron un método para reducir la interacción de moléculas de agua por incorporación de un precursor que contiene grupos de metilo hidrofóbico. Membranas de sílice metiladas se estudiaron también para la deshidratación por pervaporación de solventes orgánicos por Campaniello et al., 2004. Descubrieron que la pérdida de selectividad del agua se podía retrasar mediante el aumento del contenido metílico (hidrofobicidad) de las membranas. Mediante el uso de este método era posible conseguir un rendimiento satisfactorio a temperaturas de hasta 95°C. No obstante, estas membranas no son estables a temperaturas más altas, las cuales son necesarias para la separación eficiente del agua de solventes orgánicos. El resultado es que la selectividad observada se reduce, conduciendo al fracaso en pocas semanas a temperaturas superiores a 95°C.

35 [0004] Un trabajo reciente en membranas de zeolita NaA y NaY demostraron que factores de separación en un rango de 100- 10000 se pueden conseguir con flujos de agua aceptables (Ahn, 2006). No obstante no se demostró la estabilidad a largo plazo de las membranas de zeolita en estas condiciones. En cambio, Li et al., en 2006, demostraron que varias membranas de zeolita tales como MOR y MFI no tenían un rendimiento estable cuando se sometían a condiciones hidrotermales. Además de los flujos limitados, se observaron reducciones significativas de los flujos en un periodo de 50 días. Además, es bien conocido que la escala de pH en la que se puede aplicar membranas de zeolita está limitada, debido a la degradación hidrolítica (Caro J., 2005). Tales membranas de zeolita por consiguiente no son adecuadas para separar el agua de mezclas de alcohol/agua comprendiendo componentes ácidos.

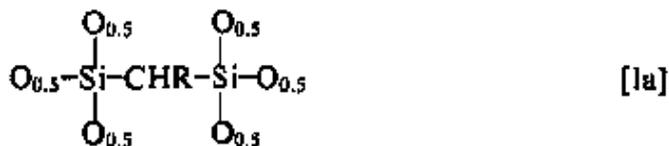
45 [0005] Investigaciones más-recientes demostraron que las membranas de sílice híbridas orgánicas-inorgánicas basadas en mezclas de los precursores 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTESE) y metiltrietoxisilano (MTES) son apropiadas para la separación del agua de varios solventes orgánicos, incluyendo *n*-butanol (Castricum et al., Chem. Commun. 2008,1103-1105; J. Mater.Chem. 2008, 18,1-10, Sah et al., WO 2007/081212). La estabilidad a largo plazo de estas membranas no tiene precedentes en la bibliografía. Unas vidas útiles de membranas de hasta al menos dos años se comprobaron a una temperatura operativa de 150°C. No obstante, investigaciones posteriores demostraron que los factores de separación de membranas basadas en mezclas BTESE/MTES en la deshidratación de metanol, etanol, y propanol eran decepcionantes (véase infra).

Descripción de la invención

55 [0006] Se descubrió que una membrana híbrida orgánica-inorgánica microporosa a base de sílice con un diámetro medio de poros de 0,1-0,6 nm, que es estable hidrotérmicamente en varios medios hasta al menos 200 °C, se puede producir usando un tratamiento sol-gel de silanos unidos en puente de cadena corta y es conveniente para la separación de gases y la eliminación de agua y otro pequeños compuestos moleculares de un rango de compuestos orgánicos, incluyendo alcoholes de bajo peso molecular. Además, se descubrió que para la formación de diámetros adecuados de poros, los patrones y la introducción de precursores sin puente no son necesarios y no deseados. Las membranas de la invención comprenden la correlación de fracciones de organosilano de la fórmula:



que también se puede representar con la fórmula:



5 donde R = H o CH₃, preferiblemente H; y el número 1.5 en la fórmula [1] significa que en cada átomo Si de promedio está presente aproximadamente 1.5 átomo de oxígeno. En la fórmula [1a], el símbolo O_{0.5} significa que el átomo de oxígeno también se liga a otro átomo de silicio. Asimismo, en promedio, cada átomo de silicio se liga a un grupo metileno (o etilideno) y a tres átomos de oxígeno, y cada átomo de oxígeno se liga a dos átomos de silicio en la mayor parte del material. En otras palabras, en cada tres enlaces Si-O-Si, existe un enlace Si-CHR-Si presente en el material de la membrana de la invención. Por lo tanto la fórmula química bruta del silano de la membrana de la invención es [Si₂ C₃ (CHR)]_n o preferiblemente [Si₂ O₃ (CH₂)]_n. Como las desviaciones menores de las proporciones precisas no resta valor significativamente a las propiedades de las membranas, la fórmula bruta se debe entender como la fórmula proporcional SiO_{1.3-1.7} C_{0.3-0.7} H_{0.6-1.4} (o SiO_{1.3-1.4} H_{1.2-.8}) o preferiblemente SiO_{1.4-1.6} C_{0.4-0.6} H_{0.8-1.2}.

20 [0007] Las membranas o capas de membranas de separación molecular de la invención son hechas de un material amorfo con un conjunto desordenado (diferenciado de un conjunto periódico) de microporos con un tamaño de poro inferior a 1,0 nm, especialmente inferior a 0,8 nm y particularmente centrado entre 2 y 6 Å, especialmente entre 3 y 6 Å. En esta descripción, los tamaños de poros se definen como el tamaño medio de poros obtenido a partir de una distribución de tamaño de poros de Kelvin medida por permporometría. Como ventaja de la invención, las membranas tienen una distribución reducida de tamaño de poros; en particular, la distribución de tamaño de poros, determinada tal y como se describe abajo, es tal que tamaños de poros superiores a 125% del tamaño medio de poros son responsables de menos de 20%, o incluso de menos de 10% de la permeancia total. En una forma de realización particular, la permeancia a través de estas membranas a través de poros superiores a 1.0 nm es inferior al 10% de la permeancia total, más particularmente la permeancia a través de poros con un tamaño de poro superior a 0.8 nm es inferior al 10% de la permeancia total. El tamaño de poros Kelvin y la distribución de tamaño de poros Kelvin se determinan por permporometría, es decir la permeancia de gas de un gas de gas-vapor (adsorción/condensación) se mide en forma de función de la presión relativa del vapor. De esta manera, el bloqueo de poros progresivo por el vapor de adsorción continua. Esto se puede relacionar con un tamaño de poros, en el supuesto de poros cilíndricos, mediante un nuevo cálculo de la presión de vapor relativo en una escala de longitud mediante el uso de la ecuación de Kelvin:

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

35 donde d_k es el diámetro de poros, γ la tensión superficial, v_m el volumen molar, R la constante de los gases, T la temperatura, p la tensión (parcial) de vapor y P₀ la presión de vapor saturado. El tamaño medio de los poros tomado era el tamaño de los poros en el que mitad de la permeancia inicial en condiciones secas se bloqueaba debido al vapor. El agua se usó en forma de vapor de adsorción/condensación y el He como el gas no adsorbente similar por ejemplo a Tsuru, 2001, o Huang, 1996, o Deckman (solicitud de patente US 2003/0005750).

45 [0008] La porosidad de las membranas es típicamente inferior a 45%, por ejemplo entre 10 y 40%, lo cual también indica un conjunto desordenado, ya que los conjuntos ordenados (cristales) normalmente tienen porosidades superiores al 50%.

50 [0009] Las membranas (o capas de membranas microporosas) pueden tener un espesor de por ejemplo entre 20 y 2000 nm, y preferiblemente son soportadas, por ejemplo en un capa cerámica mesoporosa (diámetro de poros entre 2,0 y 50 nm) que se depositó preferiblemente sobre un soporte microporoso (diámetro de poros superior a 50 nm). Esta capa mesoporosa puede comprender materiales tales como gama-alúmina, titanía, zirconio, y sílice híbrido orgánico-inorgánico y mezclas de éstos. El soporte macroporoso puede ser un material cerámico como el alfa-alúmina, o un material metálico como el acero inoxidable.

55 [0010] El límite superior de temperatura de la estabilidad hidrotérmica de las membranas microporosas de la invención en las mezclas de alcohol/agua es al menos 200 °C. Como medida de estabilidad hidrotérmica, muestran un rendimiento de separación estable en la deshidratación de butanol a 150°C, es decir que su rendimiento de separación en la deshidratación mediante el uso de pervaporación de n-butanol con un contenido de 1 a 10 % en peso de agua no se altera en más de 0.03%/día entre 50 y 230 días de operación a 150°C.

[0011] Se descubrió la importancia de realizar la hidrólisis en la ausencia notable de tensioactivos tales como sales amónicas de alquilo de cadena larga (catiónicas) u óxidos de polialquileno de copolímero en bloque u óxidos de polialquileno de alquilo de cadena larga (no iónicos) o alcanosulfonatos de cadena larga (aniónicos) y similares. Por lo que tales tensioactivos no deberían presentar preferiblemente un nivel superior a 0.1 % (p/p) de mezcla reactiva, más preferiblemente inferior a 100 ppm o aún más preferiblemente estar completamente ausente.

[0012] Las membranas según la invención se pueden utilizar para separar moléculas relativamente pequeñas tales como NH₃, H₂O, He, H₂, CO₂, CO, CH₃OH, de moléculas más grandes en la fase líquida o gaseosa. No obstante, las membranas de la invención son muy adecuadas para separar moléculas muy pequeñas tales como H₂ y He de moléculas con al menos un átomo de la segunda fila o fila superior del sistema periódico. Por ejemplo, las membranas se pueden usar para separar el hidrógeno de uno o varios de los componentes CH₄, CO₂, CO, N₂, CH₃OH, NH₃, CH₃F, CH₂F₂, C₂H₄, C₂H₆ y compuestos relacionados u otros componentes traza y sus mezclas respectivas de multicomponentes.

[0013] Por otra parte, las membranas de la invención son muy adecuadas para separar moléculas pequeñas tales como H₂O de moléculas con al menos dos átomos de la fila segunda (Li-F) o superior (Na-Cl, etc.) del sistema periódico. Ejemplos específicos incluyen pero se limitan a la separación de moléculas de agua de las pequeñas moléculas orgánicas tales como hidrocarburos C₁-C₆, halogenadas, especialmente hidrocarburos fluorinados, éteres (especialmente éter de dimetilo, aldehídos (por ejemplo acetaldehído), cetonas (acetona, metil etil cetona), ácidos orgánicos (fórmico, acético, propiónico, acrílico, o ácidos más altos tales como ácido benzoico o tereftálico), amidas (dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona), aromáticos (fenol; tolueno) y alcoholes. Más específicamente, las membranas conformes a la invención se pueden usar para eliminar el agua del metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, propandiol y butanodiol. Se prefiere especialmente la separación del agua en procesos de producción de bioetanol. Se descubrió que la separación del agua de estos alcoholes inferiores es muy eficaz, incluso en presencia de ácidos inorgánicos tales como el ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácidos orgánicos, tales como el ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido glutámico, ácido succínico, ácido levulínico, ácido propanoico, ácido butanoico, y homólogos más largos, y ácido metanosulfónico. La concentración de estos ácidos en las mezclas de alcohol-agua a separar es preferiblemente entre 0.01 y 1 % en peso, más preferiblemente entre 0.025 y 5 % en peso, aún más preferiblemente entre 0.05 y 0.25 % en peso, en base al peso de la mezcla. Las membranas también se pueden usar adecuadamente para la deshidratación de procesos de esterificación.

[0014] Las membranas de la invención tienen preferiblemente un factor de separación para una mezcla 95:5 de agua/alcohol de al menos 10, preferiblemente al menos 15 para agua/metanol y/o al menos 150, preferiblemente al menos 250 para agua/etanol a una temperatura de 5°C por debajo del punto de ebullición de la mezcla, bajo presión atmosférica. En estas separaciones, el factor de separación α , se define como:

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

donde Y y X son las fracciones en peso de agua (w) y de alcohol (a) en las soluciones permeables y de alimentación, respectivamente.

[0015] Las membranas se pueden combinar con unidades múltiples e incorporar en instalaciones correspondientes de procesos de producción, por ejemplo de producción de biodiesel, otros procesos de producción o de recuperación de alcoholes, de refinería de petróleo, procesos de esterificación, etc., de manera conocida *per se* para membranas de separación.

[0016] Las membranas se pueden producir esencialmente según el método descrito en WO 2007/081212 y Castricum et al., J. Mater. Chem. 2008, 18,1-10.

[0017] En resumen, las membranas de la invención se pueden producir mediante un proceso comprendiendo:

- la hidrolización de un alcóxido de silicio de la fórmula (II)



donde R es H o CH₃, y R' = C₁-C₆ alquilo, especialmente C₁-C₄ alquilo, preferiblemente metilo o etilo, en un solvente orgánico para producir un sol de silicio modificado (hidróxido);

- el depósito del silicio modificado (hidróxido de dicho sol sobre un soporte mesoporoso);

- secado del depósito y calcinación a una temperatura entre 100 y 500°C, preferiblemente entre 200 y 400°C.

[0018] Los compuestos de inicio de bis-sililo de fórmula II se pueden producir mediante métodos conocidos en la técnica, o ser comercialmente disponibles. Corriu et al., 1998, describen la síntesis de, entre otros, bis(trietoxisilil)metano y 1,1- bis(trietoxisilil)etano. Se descubrió sorprendentemente que una purificación extensiva de los compuestos de inicio de bis-sililo, por ejemplo mediante el uso de la destilación, no es necesaria para obtener un rendimiento óptimo de la membrana resultante, lo que constituye una ventaja del proceso de la invención con respecto a procesos conocidos de producción de membranas microporosas.

[0019] Además de los compuestos de bis-sililo de fórmula II, cantidades menores de otros alcóxidos de sililo, especialmente de las fórmulas $(R'O)_4 Si$ (TEOS), $(R'O)_3 Si-CH_3$ (MTES), $(R'O)_3 Si-CHR-Si(OR')_2-CHR-Si(OR')_3$ o $(R'O)_3 Si-CH_2-CH_2-Si(OR')_3$ pueden estar presentes; no obstante, se prefiere el uso de tales componentes secundarios, en todo caso, en niveles de no más de 25 % moles, preferiblemente no más de 10 % moles con respecto al(los) compuesto(s) de fórmula II.

[0020] La hidrólisis se realiza en un solvente orgánico tal como éteres, alcoholes, cetonas, amidas etc. Los alcoholes relacionados con los grupos de alcóxido de los precursores, tales como metanol, etanol, y propanol, son los solventes preferidos. El solvente orgánico se puede usar en una proporción en peso entre un solvente orgánico y un precursor de silano de entre 10:1 y 1:1, más preferiblemente entre 3:1 y 2:1. La hidrólisis se realiza en presencia de agua y, si es necesario, de un catalizador. La proporción molar preferida de agua para el silicio está comprendida entre 1 y 8, más preferiblemente entre 2 y 6.

[0021] Se puede necesitar un catalizador si la hidrólisis en agua neutra es demasiado lenta. Un ácido se usa preferiblemente como catalizador, ya que se descubrió que un ácido colabora en la producción de morfología deseada de la membrana. La cantidad de ácido está comprendida preferiblemente entre 0.001 y 0.1 moles por mol de agua, más preferiblemente entre 0.005 y 0.5 mol/mol.

[0022] La temperatura de reacción puede situarse entre 0°C y la temperatura de ebullición del solvente orgánico. Se prefiere usar temperaturas elevadas, en particular superiores a la temperatura ambiente, especialmente superiores a 40°C hasta aproximadamente 5°C por debajo del punto de ebullición del solvente, por ejemplo hasta 75°C en el caso del etanol. Se descubrió que era importante realizar la hidrólisis en la ausencia de tensioactivos tales como sales amónicas de alquilo de cadena larga (catiónicas) u óxidos de polialquileno bloqueado u óxidos de polialquileno de alquilo de cadena larga (no iónicos) o alcanosulfonatos de cadena larga (aniónicos) y similares. Por lo que tales tensioactivos preferiblemente no deberían estar presentes por encima de un nivel de 0.1% (p/p) de mezcla reactiva, más preferiblemente por debajo de 100 ppm o aún más preferiblemente completamente ausentes.

[0023] El secado y/o calcinación del depósito se realiza preferiblemente bajo una atmósfera inerte, es decir no oxidante, por ejemplo bajo argón o nitrógeno. La temperatura de calcinación es de al menos 100°C, hasta aproximadamente 600°C, con el uso de un programa de calefacción y de enfriamiento comúnmente aplicado. El rango preferido de temperatura de secado y de calcinación se sitúa entre 150 y 500°C, más preferiblemente entre 200 y 450°C. Se descubrió que las membranas tienen una termoestabilidad suficiente hasta al menos 450°C. La porosidad de las membranas se puede ajustar al seleccionar las condiciones apropiadas de hidrólisis, y los parámetros apropiados de consolidación (índice de secado, temperatura e índice de calcinación). Con temperaturas más altas se obtienen típicamente tamaños de poros más pequeños.

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de un sol orgánico inorgánico híbrido y membrana híbrida

[0024] El precursor BTESM (bis-trietoxisililmetano, Gelest, pureza 97%) se usó como recibido. El etanol (Merck; p.a.) se usó como recibido. El precursor se disolvió en etanol y enfrió a 0 °C. Para esta solución el KNO_3 (65 % en peso, Aldrich) diluido con agua se añadió gota a gota, en agitación. La mezcla fue dejada en reflujo durante 3 h, después de lo cual se detuvo la reacción por enfriamiento en un baño de hielo.

[0025] Las gamas de usos de proporciones molares fueron $[H_2O]/[BTESM] = 2-6$, $[H^+]/[BTESM] = 0,05-0,5$, $[Si] = 0,5-2,5$ M. Estas proporciones incluyen la cantidad de agua introducida con el concentrado HNO_3 . A título de ejemplo típico, una membrana A se basó en una composición sol de $[H_2O]/[BTESM]/[H^+] = 5/1/0,15$. Este sol se revistió en sustratos tubulares de γ -alúmina los mediante el uso de métodos descritos en otro sitio por Campaniello (2004). Los tubos revestidos resultantes se trataron térmicamente en atmósfera N_2 a 300 °C durante 2 h, mediante el uso de índices de calefacción y de enfriamiento de 0.5 °/min.

[0026] Las capas híbridas de sílice producidas así presentaban un promedio de diámetros de poros en un rango de 0,45-0,55 nm, determinado por permporometría tal y como se ha descrito anteriormente. Los poros superiores

a 1 nm estaban esencialmente ausentes. El tamaño medio de poros Kelvin obtenido de la permoporometría es similar a la membrana híbrida de sílice a base de MTES/BTESE preparada según Sah (Membrana B). Las membranas de la presente invención tienen una distribución de tamaño de poros reducida y una densidad de defecto muy baja. La permeancia en tamaños de poros kelvin superiores a 1 nm es significativamente inferior a la que se encuentra con membranas preparadas según el estado de la técnica (B y C). Esto implica que la distribución del tamaño de poros de membrana A es más reducida y la densidad de defecto es inferior a la de las membranas B y C.

Ejemplo 2: *Pervaporación y pruebas de permeación de gases a través de la membrana A*

[0027] Se efectuaron pruebas de pervaporación mediante el uso de mezclas de alcoholes (95 % en peso) y agua (5 % en peso). Los alcoholes estudiados eran n-butanol, n-propanol, etanol, y metanol. La temperatura de medición tomada era una temperatura de 5 °C por debajo del punto de ebullición de la mezcla. Para la membrana A, se encontraron los siguientes factores de separación (α) (tabla 1):

Tabla 1

Mezcla	α (Membrana A)	α (Membrana B)	α (Membrana C)
n-Butanol/agua	10500	360	3535
n-Propanol/agua	6540	100	2414
Etanol/ agua	890	15	157
Metanol/ agua	23	1	4

[0028] En comparación con membranas BTESE (Membrana C) y BTESE/MTES (Membrana B) preparadas según Sah (véase más arriba), éste constituye un aumento importante del factor de separación para la separación de una mezcla de etanol/agua.

[0029] Se realizaron pruebas de pervaporación en mezclas de etanol, agua, y ácido acético (HAc) para determinar estabilidad ácida. Se utilizaron mezclas de EtOH/agua (95/5 % en peso), a las cuales se añadió 0.1 o 1.0 % en peso de HAc. Se demostró que las membranas según la invención, realizaban lo mismo que en el EtOH/agua (95/5 % en peso) en un periodo superior a 60 días (Figura 2). De forma similar, una membrana según la invención exhibía un factor de separación estable durante al menos 30 días de tiempo de medición en una mezcla de EtOH/agua (95/5%) con un contenido de 0.1 % en peso de HNO₃.

[0030] Se realizaron pruebas de permeación de gases usando H₂, He, N₂, CO₂, y CH₄. Unos números de permselectividad eran derivados de experimentos individuales de permeación de gases. La permselectividad se define como la proporción de permeancia de los gases individuales, medida en experimentos individuales de permeación de gases. Se observaron las siguientes permselectividades con hidrógeno (Tabla 2). Esto indica que se obtenía un aumento importante de la selectividad para la membrana A en comparación con las membranas B y C del estado de técnica. Lo que se define claramente como un efecto de la distribución del tamaño de poros reducida y de la densidad baja de defecto de la membrana A.

Tabla 2

Conjunto de gases	Permselectividad (Membrana A)	Permselectividad (Membrana B)	Permselectividad (Membrana C)
H ₂ /N ₂	18	4	4
H ₂ /CO ₂	3	2	2
H ₂ /CH ₄	14	1	3

La figura 1 muestra la distribución del diámetro de poros de la membrana A junto con las de una membrana metilada de sílice y una membrana híbrida de sílice preparadas según el estado de la técnica (De Vos, Sah). Detalles adicionales se proveen por Kreiter (2009).

La figura 2 muestra el flujo de agua y el factor de separación para la pervaporación de mezclas de EtOH/agua (95/5 % en peso), que no contienen HAc, 0.1 % en peso de HAc, y 1.0 % en peso de HAc, respectivamente.

La figura 3 muestra datos de permeación de gases obtenidos para la membrana A a 200 °C.

La figura 4 muestra una sección transversal SEM de membrana A.

Referencias

- 5 [0031]
Ahn H., Desalination, 2006, 193, 244-251 ;
Campaniello et al., Chem. Commun., 2004, 834-835 ;
10 Caro J., Adsorption, 2005, 11, 215-227 ;
Castricum et al., Chem. Commun. 2008, 1103-1105 ;
15 Castricum et al., J. Mater. Chem. 2008, 18, 1-10 ;
Corriu et al. J. Organometallic Chem. 562, 1998, 79-88 ;
De Vos et al., J. Membr. Sci. 158, 1999, 277-288 ;
20 Huang J. Membr. Sci. 1996, 116, 301-305 ;
Kreiter et al., ChemSuschem. 2009, 2, 158-160 ;
25 Li et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 2006, 31 (2), 283-286 ;
Tsuru, J. Membr. Sci. 2001, 186,257-265 ;
EP-A 1089806 (De Vos et al.) ;
30 US-A 2003/0005750 (Deckman) ;
WO 2007/081212 (Sah et al .).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Membrana híbrida orgánica-inorgánica microporosa a base de sílice con un diámetro medio de poros inferior a 0.6 nm, y comprendiendo fracciones de organosilano en puente de la fórmula
- $$\equiv\text{O}_{1.5}\text{Si-CHR-SiO}_{1.5}\equiv$$
- en la que R = H o CH₃.
- 10 2. Membrana según la reivindicación 1, en la que R = H.
3. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que muestra un rendimiento de separación estable tal que la deshidratación de n-butanol que contiene 1 a 10 % en peso de agua no se altera en más de 0.03%/día entre 50 y 230 días de operación a 150°C.
- 15 4. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, cuya capa microporosa tiene un espesor comprendido entre 20 nm y 2 µm.
5. Membrana compuesta comprendiendo la membrana microporosa de membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, soportada por un soporte mesoporoso.
- 20 6. Membrana compuesta según la reivindicación 5, en la que el soporte mesoporoso es seleccionado a partir de gama-alúmina, titania, zirconio, sílice, y sílice híbrida.
- 25 7. Membrana compuesta según la reivindicación 5 o 6 en la que el soporte mesoporoso es soportado por un soporte macroporoso.
8. Uso de una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, para la separación del hidrógeno de mezclas comprendiendo hidrógeno y uno o más componentes de gases como CH₄, CO₂, CO, y N₂.
- 30 9. Uso de una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, para la separación del agua de moléculas orgánicas.
- 35 10. Uso según la reivindicación 9, en el que las moléculas orgánicas son uno o más alcoholes con 1-4 átomos de carbono, opcionalmente en presencia de un ácido inorgánico u orgánico.

Fig 1

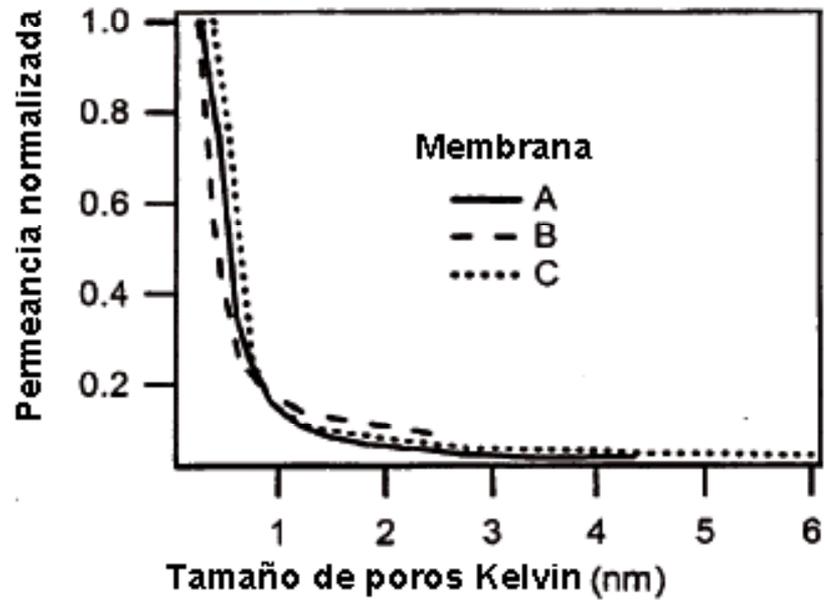


Fig 2a

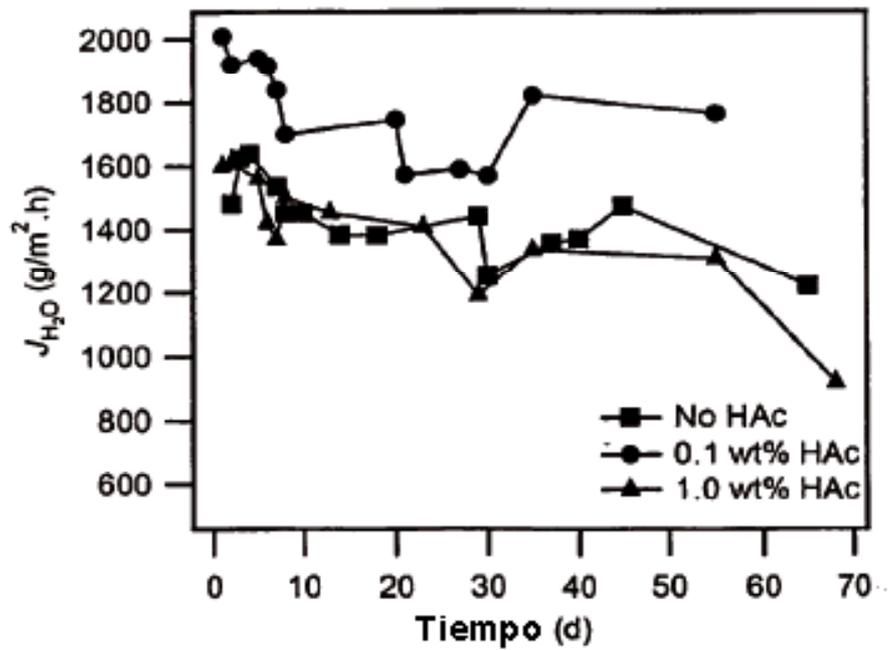


Fig 2b

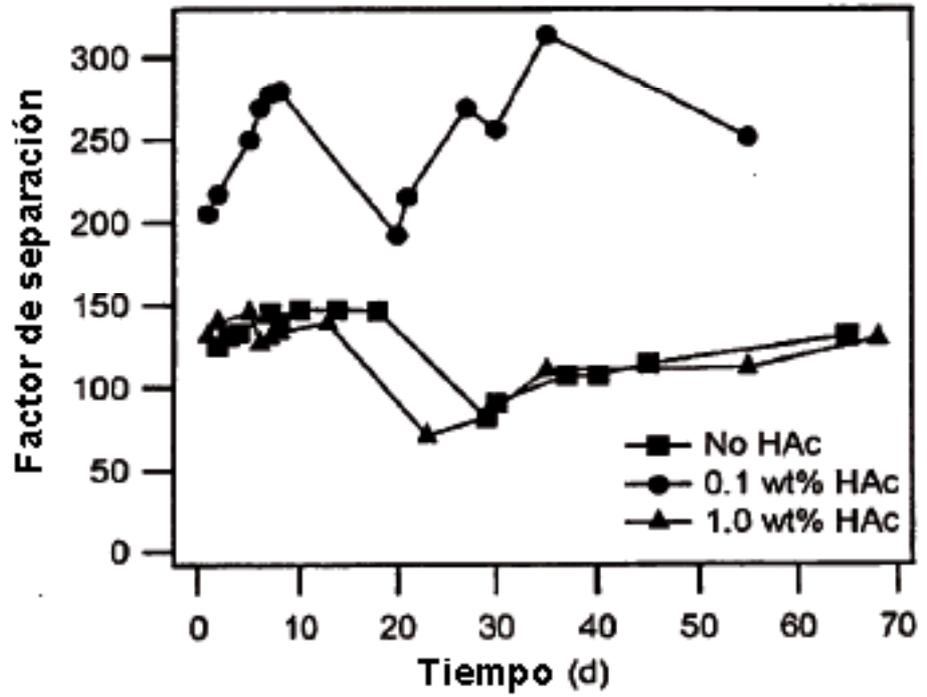


Fig 3

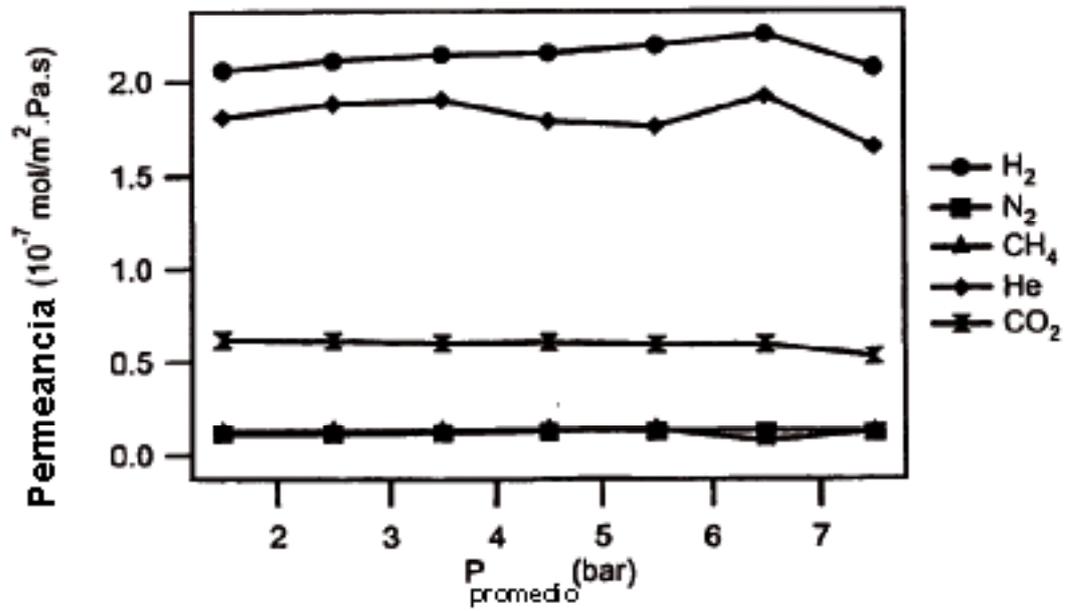


Fig 4

