

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 993**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

C11C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2006 E 06723072 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 1858629**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una membrana polimérica y membrana polimérica**

30 Prioridad:

10.03.2005 DE 102005011544

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

22.11.2013

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT
ZENTRUM FÜR MATERIAL- UND
KÜSTENFORSCHUNG GMBH (100.0%)
Max-Planck-Strasse 1
21502 Geesthacht, DE**

72 Inventor/es:

**FRITSCH, DETLEV;
BENGTSON, GISELA;
EBERT, KATRIN, DR.;
KOLL, JOACHIM y
MERTEN, PETRA**

74 Agente/Representante:

BOTELLA REYNA, Antonio

ES 2 430 993 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

Procedimiento para la preparación de una membrana polimérica y membrana polimérica.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una membrana polimérica, en particular microporosa. La invención se refiere asimismo a una membrana polimérica preparada según el procedimiento correspondiente. Por último, la invención se refiere al uso de una membrana polimérica correspondiente, a un reactor de membranas con una membrana polimérica correspondiente y a un procedimiento para hacer funcionar un reactor de membranas.

10

Los aceites, como líquidos viscosos que son, no se pueden hidrogenar eficaz y selectivamente con la técnica de hidrogenación convencional. El transporte en el catalizador está limitado por la alta viscosidad. Los catalizadores metálicos heterogéneos habituales que están dispuestos sobre una matriz altamente porosa formada por material de soporte tampoco se pueden usar ventajosamente aunque se reduzca la viscosidad por dilución con disolventes. La gran superficie catalítica necesaria se alcanza mediante la alta dispersión del metal en los poros del soporte. Puesto que por la lenta difusión de los compuestos de cadena larga en los poros se produce una hidrogenación completa de todos los enlaces dobles (por ejemplo, para dar triglicéridos del ácido esteárico en el caso de aceites comestibles), este producto tapona los poros y, con ello, el catalizador.

15

20 La opción de trabajar a una alta dilución no resulta muy conveniente ya que se tendría que volver a separar el disolvente costosamente y, en el caso de los aceites comestibles, no se podría excluir cierto riesgo para la salud. La solución técnica para la hidrogenación de aceites comestibles ha consistido en el uso de catalizadores soportados de níquel en los que el metal está dispuesto sobre un soporte de catalizador de grano muy fino, el cual se tiene que volver a separar costosamente, y prácticamente por completo, mediante filtración. De este modo también se producen considerables pérdidas de aceite parcialmente hidrogenado. Como soporte se usa tierra de diatomeas, dióxidos de silicio u óxidos de aluminio. La hidrogenación se realiza típicamente entre 170 y 200°C en un reactor agitado en el que no es fácil de controlar la temperatura de la reacción fuertemente exotérmica. Es posible disponer el catalizador en un reactor de lecho fijo, pero técnicamente no se considera conveniente porque se han de atravesar 3 etapas sucesivas para controlar adecuadamente la temperatura de la reacción fuertemente exotérmica

25

30 [<http://www.soci.org/SCI/publications/2001/pdf/pb95.pdf>, TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF EDIBLE OIL HYDROGENATION CATALYSTS, WT Koetsier y MC Lok, Unichema International (ahora Syntex), Emmerich, Alemania, y Billingham, RU 1998, ISSN 1353-114X].

En conjunto, el reactor debe cumplir muchos requisitos para el intercambio de materia durante la hidrogenación de aceites [Veldsink y col., Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review, Catal. Rev.-Sci. Eng., 39 (1997) 253-318]. Puesto que la hidrogenación constituye una reacción "rápida", no solo se ha de alimentar al catalizador rápidamente y en cantidades suficientes el aceite que se ha de hidrogenar, sino también el hidrógeno. El equilibrio hidrógeno/ hidruro de metal en el catalizador influye, además, en la isomerización en el catalizador. Si se suministra abundante hidrógeno, la hidrogenación selectiva proporciona a partir de los enlaces dobles cis naturales

35

40 menos compuestos trans como productos secundarios de la isomerización. Estos compuestos trans no naturales constituyen un riesgo para la salud y alteran el producto también físicamente, pues presentan puntos de fusión más elevados y aumentan así el contenido de grasa sólida.

Para mejorar el suministro de hidrógeno en el catalizador se ensayó un reactor de membranas con membranas inorgánicas como reactor trifásico. El aceite a hidrogenar se bombeó a lo largo de la superficie catalíticamente activada de una membrana porosa y el hidrógeno se alimentó por la parte posterior de la membrana [Veldsink, Selective Hydrogenation of Sunflower Oil in a Three-Phase Catalytic Membrane Reactor, JAOCS 78 (2001) 443-446]. Con este reactor se pudieron reducir los problemas de transporte, pero no se logró crear superficies de membrana catalíticas suficientemente grandes por superficie de reactor. Por ello fue necesario invertir unos tiempos de reacción de hasta varios cientos de horas. El tiempo de reacción se podría reducir aumentando la temperatura de la reacción, pero es conocido que el grado de isomerización aumenta con la temperatura, de modo que habría que asumir, desventajosamente, un mayor contenido de trans. Illinitch y col. descubrieron otra posibilidad de realizar la hidrogenación selectiva de aceites en condiciones fáciles de controlar [Illinitch y col., Nanosized Palladium Loaded Catalytic Membrane: Preparation and Cis-Trans Selectivity in Hydrogenation of Sunflower Oil, Stud. Surf. Sci. Catal. 118 (1998) 55-61]. En este caso, la superficie interna de una membrana de poliamida porosa de nilón-6 se activa catalíticamente con paladio y el aceite que se ha de hidrogenar se bombea junto con hidrógeno disuelto a través del sistema de poros de la membrana. En comparación con un reactor discontinuo se obtuvo con un catalizador con 2% de paladio soportado en carbón activo un valor trans de 18:1 de aproximadamente 12% (aproximadamente un 2% menor) y una reducción de la concentración de 18:2 de aproximadamente 62 a 33%. Esto sirvió para confirmar la

45

50

55

tesis de que mediante el paso forzado a través de los poros de membrana catalíticamente activados se obtiene una menor isomerización a compuestos trans. La membrana de nilón-6 se activó con una solución de las sales de paladio $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ o $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ en benceno. Con una solución de H_2PdCl_4 acuosa o en acetona solo se obtuvieron membranas frágiles y mecánicamente inestables.

5

En la realización técnica de la hidrogenación se usan catalizadores optimizados que se tienen que volver a separar por completo de forma costosa y con pérdidas de producto, puesto que contienen níquel venenoso u otros metales nobles. Además, en el caso de la hidrogenación parcial selectiva, la reacción no es fácil de controlar debido a la reacción fuertemente exotérmica, y el contenido de trans en el producto parcialmente hidrogenado es demasiado alto. El reactor de lecho fijo o el reactor de membranas con alimentación de hidrógeno por la parte posterior de la membrana no ofrecen ninguna alternativa, porque o bien son demasiado costosos (lecho fijo) o bien no se puede aplicar suficiente cantidad de catalizador por volumen del reactor de membrana. Se demostró la posibilidad de activar catalíticamente el sistema de poros interno de las membranas y de usarlo en el modo de paso forzado, pero el material elegido solo se pudo activar catalíticamente con disolventes tóxicos (benceno). No se barajó la posibilidad de incorporar catalizadores soportados en una membrana porosa y de obtener así la reactividad. Además, los disolventes para nilón-6 son limitados. Así, en el documento US 4,702,840 (Pall Corp.) se da a conocer que el disolvente preferido es el ácido fórmico. Como otros disolventes que se pueden considerar se indican ácidos alifáticos líquidos, como los ácidos acético y propiónico, y además de fenoles (incluidos los fenoles halogenados) se mencionan ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o soluciones alcohólicas saturadas de sales solubles en alcohol, tales como CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl y otros disolventes con grupos OH, así como alcoholes halogenados. Ninguno de estos disolventes se caracteriza por un comportamiento filoambiental, y algunos incluso son realmente tóxicos, es decir, su uso es restringido y está relacionado con costes elevados. Asimismo existe el riesgo de que los catalizadores no sean compatibles con los ácidos o que el contenido de sales en la solución de colada altere de forma inadmisiblemente la reactividad y selectividad de los catalizadores.

10

En el documento EP-A-0168783 se describen una fibra hueca microporosa asimétrica y un procedimiento para su preparación. La membrana se usa con fines de separación, en particular para la hemodiálisis. Los poros en la membrana se generan proporcionando una solución con dos polímeros diferentes, un primer polímero hidrófobo y un segundo polímero hidrófilo, en la que el segundo polímero precipita formando la membrana y se elimina por lavado.

15

En el documento DE-A-4229477 se describen un procedimiento para la preparación de membranas porosas, las membranas así preparadas y su uso. Las membranas altamente absorbentes se pueden usar como membranas de soporte para tiras de ensayo para diagnóstico y son adecuadas para la microfiltración. Para la formación de los poros de la membrana se usan al menos dos polímeros incompatibles e inmiscibles que provocan una separación de fases en una solución.

20

El documento US-A-6071406 se refiere a un procedimiento para la preparación de membranas hidrófilas. Las membranas descritas son porosas y se usan como membranas de separación. Los poros se generan mediante el uso de un polímero de matriz hidrófobo y un copolímero de bloques con unidades poliméricas hidrófilas. Estos dos tipos de polímeros forman dos fases, una de las cuales se elimina por lavado, dejando una estructura de membrana porosa.

25

El documento DE-A-19912582 da a conocer una membrana microporosa catalíticamente activa con una matriz polimérica compuesta por un polímero capaz de formar enlaces de tipo puente de hidrógeno. En la matriz polimérica se encuentra distribuida al menos una carga que garantiza la formación de poros permanentes.

30

En el artículo de S. Ziegler y col. "Palladium modified porous polymeric membranes and their performance in selective hydrogenation of propyne", Journal of Membrane Science, vol. 187, n° 1-2 (2001), 71-84, se describen membranas poliméricas con poros para ultrafiltración que están provistas de dióxido de titanio y acetato de paladio como catalizadores.

35

El objetivo de la presente invención consiste en indicar un procedimiento para la preparación de una membrana polimérica por medio del cual se proporcione una membrana polimérica muy eficaz, y una membrana polimérica correspondiente que permita obtener un elevado flujo de aceite, especialmente en la hidrogenación, en particular de aceite comestible.

40

Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la preparación de una membrana polimérica, en particular microporosa, con los pasos siguientes:

45

- Disposición de una solución, en particular de una solución de colada, con un primer polímero resistente al aceite y a la temperatura, un segundo polímero y/u oligómero hidrosoluble y una carga que comprende partículas porosas, en la que el segundo polímero y/u oligómero formador de la fase es un copolímero de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno, estando dispuesto el bloque de óxido de propileno entre bloques de óxido de etileno,
- 5 - formación de fases del segundo polímero y/u oligómero en la solución, en la que al enfriarse la solución o en la solución enfriada se forma al menos una fase, el segundo polímero y/u oligómero sufre una transición térmica en la solución, la transición térmica tiene lugar a una temperatura que corresponde a la temperatura de fusión del polímero y/u oligómero en la solución, se forma una fase en un intervalo de temperaturas de 0°C a 40°C,
- secado o precipitación de la solución,
- 10 - eliminación del segundo polímero y/u oligómero de la membrana polimérica por lavado, en el que la carga está provista o se provee de al menos un catalizador y/o la membrana preparada se activa posteriormente por impregnación con al menos un catalizador.

Al prever al menos un segundo polímero y/u oligómero hidrosoluble formador de fases en la solución que con
15 preferencia se distribuye homogéneamente en la solución, se ha constatado inesperadamente que se pueden preparar muy eficazmente membranas poliméricas que presentan poros relativamente grandes y bien distribuidos. El segundo polímero o el oligómero pueden ser uno o varios detergentes que, en particular, forman agrupaciones cuando, por ejemplo, se forma la fase. La membrana polimérica preferentemente se estira durante la preparación.

20 Gracias a la formación de al menos una fase al enfriarse la solución o en la solución enfriada se obtiene un procedimiento de preparación muy fiable. El segundo polímero y/u oligómero sufre una transición térmica en la solución. Esta transición térmica, que se da preferentemente por debajo de la temperatura de fusión del polímero y/u oligómero en la solución, hace que se forme eficazmente la fase o las fases del segundo polímero en la solución. La transición térmica también puede corresponder a la temperatura de transición vítrea del segundo polímero y/u
25 oligómero en la solución. Puesto que la transición térmica se produce a una temperatura que equivale a la temperatura de fusión del polímero y/u oligómero en la solución, se pueden formar, en particular, gotas líquidas del segundo polímero y/u oligómero en la solución que, preferentemente, están distribuidas uniformemente. Las fases o microfases preferentemente son estables por debajo de una temperatura específica prevista para el polímero y/u oligómero correspondiente en la solución correspondiente. La fase se forma en un intervalo de temperaturas de 0°C
30 a 40°C.

Tras la formación de la fase, y preferentemente tras el secado o la precipitación de la membrana polimérica o de la solución, se elimina de la membrana polimérica por lavado el segundo polímero y/u oligómero formador de la fase. Esto se realiza preferentemente con agua. Como segundo polímero formador de la fase se prevé un copolímero de
35 bloques de óxido de propileno y óxido de etileno, en el que el bloque de óxido de propileno está dispuesto entre dos bloques de óxido de etileno. El copolímero de bloques es preferentemente un copolímero de polietilenglicol-b-poliisopropilenglicol-b-poliisopropilenglicol. Para ello se presta con especial preferencia, por ejemplo, un material denominado Pluronic de la empresa BASF, en particular Pluronic F38, F68, F77, F87, F88, F98 o F108, y con especial preferencia Pluronic F127.

40 Se puede obtener una membrana con un buen efecto catalítico debido a que la solución contiene una carga que comprende partículas porosas. Con preferencia, la carga está distribuida uniforme y estadísticamente en la solución. Esto se puede lograr, por ejemplo, mezclando la carga con la solución. Las partículas son, por ejemplo, agrupaciones o gránulos o similares con un tamaño preferido inferior a 10 µm, preferentemente inferior a 1 µm, de
45 diámetro. Las partículas porosas contienen preferentemente Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ y/o SiO₂. Las partículas porosas constan con preferencia esencialmente de estos componentes.

Para establecer la actividad catalítica, la carga está provista o se provee de forma correspondiente de al menos un catalizador, en particular de paladio y/o platino, y/o la membrana preparada se activa posteriormente por
50 impregnación con al menos un catalizador. Para ello, la membrana acabada preferentemente se sumerge, al menos parcialmente, en una solución que presenta un material catalítico, a continuación se seca y el catalizador se activa.

El primer polímero es preferentemente poliamidoimida, polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, polieterimida, poli(fluoruro de vinilideno), polietersulfona, poliaramida, polieteramida, poliimida y/o poliamida. Como aditivo se
55 añade a la solución preferentemente polivinilpirrolidona (PVP) y/o un material humectante y dispersante. El material humectante y dispersante es, por ejemplo, un material denominado Tego Dispers, en especial Tego Dispers 700, de la empresa Tego Chemie Service GmbH, Essen, o Degussa-Goldschmidt. Como disolvente se usa preferentemente N-metilpirrolidona (NMP) y/o dimetilacetamida/ γ-butirolactona (DMAc/GBL).

El objetivo se alcanza asimismo mediante una membrana polimérica preparada como se ha descrito anteriormente para la hidrogenación de aceite comestible, en la que la membrana polimérica presenta un flujo de aceite de un aceite, en especial de aceite comestible que, en particular, está refinado, superior a 200 l/m²h bar a 60 °C, en la que el flujo de aceite se puede alcanzar en funcionamiento continuo de la membrana polimérica y en la que se ha aplicado, al menos parcialmente, una capa de catalizador sobre las superficies de los poros. El flujo de aceite es preferentemente mayor que 300 l/m²h bar, en especial mayor que 500 l/m²h bar. En una forma de realización preferida, la membrana polimérica es microporosa y el flujo de aceite se puede alcanzar con especial preferencia con aceite de girasol refinado. El flujo de aceite es con especial preferencia mayor que 750 l/m²h bar.

10 La membrana polimérica resulta especialmente eficaz en la hidrogenación de aceite comestible si se aplica, al menos parcialmente, una capa de catalizador sobre las superficies de los poros. El catalizador preferido es en este caso paladio y/o platino. La cantidad de catalizador se encuentra preferentemente entre 10 mg/m² y 20 g/m², respecto a la superficie de la membrana.

15 La membrana polimérica está dispuesta preferentemente sobre una tela no tejida, en particular sobre una tela no tejida de poliéster.

De acuerdo con la invención, la membrana polimérica antes descrita se usa para la hidrogenación de aceite comestible, en particular en un reactor de membranas.

20 El objetivo se alcanza asimismo mediante un reactor de membranas con una membrana polimérica antes descrita. Un procedimiento de acuerdo con la invención para hacer funcionar un reactor de membrana de acuerdo con la invención para la hidrogenación de aceite comestible comprende los pasos de someter el aceite comestible a una presión de hidrógeno dentro de un recipiente de presión y de bombearlo a través de una membrana polimérica de acuerdo con la invención.

Se puede obtener una hidrogenación muy eficaz del aceite comestible si la membrana ha sido activada previamente con hidrógeno. La activación se realiza preferentemente a una presión de hidrógeno comprendida en el intervalo de 1 bar y 5 bar y en un intervalo de temperaturas de temperatura ambiente a 100 °C.

30 La membrana y/o la zona de membrana preferentemente se calientan, en particular cuando el reactor de membranas está en funcionamiento. El calentamiento se realiza preferentemente hasta 200 °C, en especial hasta 170 °C y con especial preferencia hasta una temperatura de alrededor de 100 °C.

35 La presión de hidrógeno se encuentra preferentemente entre 2 bar y 50 bar, con especial preferencia entre 4 bar y 10 bar. La presión de bombeo del aceite se encuentra preferentemente entre 1 bar y 10 bar, en especial entre 1 bar y 3 bar. La presión total aplicada sobre la membrana se encuentra preferentemente entre 3 bar y 60 bar.

Se ha desarrollado una membrana polimérica porosa que presenta una elevada porosidad interna, puede estar cargada con un catalizador soportado como carga, permite un elevado flujo de aceite de 200 a 2.000 l/m²h bar, posee una compatibilidad absoluta con aceite a temperaturas de 30 °C a al menos 170 °C y es fácil de activar catalíticamente también después de la preparación de la membrana. Los soportes de catalizador que se han de usar se pueden adaptar, en cuanto a sus propiedades, a las dimensiones de la membrana, es decir, la relación entre el grosor de la membrana y las partículas del soporte puede oscilar entre 2:1 y 200:1. Los soportes de catalizador se componen de materiales conocidos, tales como tierra de diatomeas, dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, etc. Para la preparación de la membrana se pueden usar preferentemente coadyuvantes compatibles con el medio ambiente, y como baño de precipitación para la solución de colada de la membrana se puede usar exclusivamente agua.

50 La membrana de acuerdo con la invención, con una alta actividad catalítica, se ha proporcionado para la hidrogenación selectiva de aceites. La membrana se puede preparar mediante una especie de sistema modular con materiales de soporte típicos para catalizadores. Los soportes de catalizador o bien pueden estar cargados con catalizador antes de la incorporación en la membrana o bien se pueden activar catalíticamente después de la incorporación. El material de membrana también se puede activar catalíticamente sin soportes de catalizador y usar para la hidrogenación selectiva de aceites a temperaturas de, preferentemente, hasta 150 °C.

La invención se describe a continuación mediante ejemplos de realización y en referencia a los dibujos sin limitar el espíritu general de la invención. Respecto a los detalles de acuerdo con la invención no explicados detenidamente en el texto se remite expresamente a los dibujos. Muestran:

La fig. 1 un diagrama de DSC de una solución de colada para una membrana de acuerdo con la invención según el ejemplo 3 sin soporte de catalizador o sin carga,

5 la fig. 2 un diagrama de DSC de una solución de colada para una membrana según el ejemplo 5 con una carga con un soporte de catalizador de Pd Al₂O₃,

la fig. 3 una fórmula química del material Pluronic F127,

10 la fig. 4 una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de una membrana de acuerdo con la invención vista desde arriba,

la fig. 5 una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de una sección de una membrana de acuerdo con la invención y

15

la fig. 6 una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de una sección de una membrana de acuerdo con la invención.

Elección del polímero:

20

En ensayos preliminares se almacenaron poliamidoimidas y polisulfonas durante 8 días en aceite de girasol a 100°C sin mostrar alteración alguna. Las poliamidoimidas se pueden adquirir en el mercado bajo los nombres comerciales de Torsion[®], de Solvay, o Vylomax[®], de Toyobo. Se ofrece una amplia gama de polisulfonas, por ejemplo Ultrason[®], de BASF, Radel[®] o Udel[®], de Solvay, etc. Se consideran especialmente adecuadas para este objetivo las

25

poliamidoimidas, poliamidas y polisulfonas, pudiéndose usar, no obstante, todos los demás polímeros resistentes al aceite y a la temperatura.

Elección del soporte de catalizador:

30

Se dispone de una amplia gama de materiales adecuados. En principio son adecuados todos los soportes de las dimensiones antes definidas.

La interacción del material de soporte con el polímero debe ajustarse en la etapa de procedimiento correspondiente a la preparación de la membrana. La tierra de diatomeas resulta apropiada por su estructura abierta, y no cabe

35

esperar que exista un límite de difusión. Un requisito general que han de cumplir los soportes deriva de la limitación de la difusión de líquidos viscosos, tales como el aceite, a través de poros pequeños. Debe haber solo poros muy grandes que no obstaculicen el transporte de material o se debe disponer de una superficie total poco porosa. Sin embargo, para obtener una superficie total suficiente, se prefieren los soportes con diámetros de partícula muy pequeños, < 10 μm o, mejor aún, < 1 μm. Ventajosamente se puede usar, por ejemplo, Aerosil[®] Ox 50, de Degussa

40

(superficie específica (BET) 50 m²/g, tamaño medio de partícula 0,04 μm) o dióxido de titanio P25 (Degussa, 50 m²/g, diámetro de partícula 0,021 μm). Como óxido de aluminio se puede usar ventajosamente Martoxid[®], Martinswerk, por ejemplo de tipo MR70 (Martinswerk, ~8 m²/g, 0,7 μm). Esto constituye solo una pequeña selección de soportes de catalizador adecuados que se encuentran disponibles en el mercado.

45

En los ejemplo K1 a K5, que se describirán a continuación, se describen procedimientos para preparar catalizadores soportados catalíticamente activos adecuados que son especialmente apropiados para la incorporación en membranas poliméricas. Los procedimientos usados para ello proporcionan catalizadores especialmente activos y adecuados para la hidrogenación selectiva prevista.

50 Preparación de la membrana:

Los principios generales de la preparación de membranas se conocen desde hace mucho tiempo y se han documentado exhaustivamente (por ejemplo, "Basic Principles of Membrane Technology" Marcel Mulder: Kluwer / Academic Publishers/ oct. 1996/ ISBN: 0792342488; "Membrane Formation and Modification" (Acs Symposium Series n° 744) I. Pinnau, B. D. Freeman (eds.)/ American Chemical Society/ febr. 2000/ ISBN: 0841236046; "Microfiltration and Ultrafiltration", Leos J. Zeman, Andrew L. Zydney / Marcel Dekker/ 1996/ ISBN: 0824797353; o especialmente para membranas de poliamida en el documento US 4,340,479). Se ha encontrado universalmente una relación general entre el tamaño de poro y el inicio de la precipitación (nucleación) por adición de un

55

antidisolvente a la solución de estirado de la membrana (véase el documento US 4,340,479, fig. 1). Sin embargo, es

complicado fabricar poros muy grandes y abiertos que permitan también un flujo elevado de líquidos viscosos tales como los aceites. En general, el tamaño de poro disminuye con la concentración del polímero en la solución de colada y la proximidad a la insolubilidad (punto de opacidad, nucleación) en el disolvente o la mezcla de disolventes. Sin embargo, a una baja concentración de polímero solo se obtienen membranas mecánicamente inestables y poco resistentes a la presión. La adición de polivinilpirrolidona (PVP) puede mejorarlo, pero conducirá a poros más grandes.

De acuerdo con la invención se ha descubierto que mediante la adición de un polímero que forma fases en la solución se puede mejorar considerablemente la estructura de los poros en el sentido de poros grandes que facilitan el flujo. Para ello se añade a la solución de colada un polímero soluble en agua y en la solución de colada que al bajar la temperatura, por ejemplo, forma una microfase, no cristaliza y, distribuido finamente en la solución, modifica positivamente la estructura de los poros durante la precipitación que da lugar a la membrana. Este efecto se puede medir con procedimientos térmicos. En las figs. 1 y 2 se representan diagramas de DSC de dos soluciones de colada típicas. Las muestras se enfriaron a -30°C , se calentaron a 100°C a una razón de calentamiento de 10 K/min y se enfriaron de nuevo a -30°C . La muestra 1 (fig. 1) estaba compuesta por los polímeros Vylomax, Pluronic y PVP con adición de Tego 700 (véase la solución de colada n° 1 en el ejemplo 3 o la tabla 3) y la muestra 2 (fig. 2) era como la muestra 1 con adición de Al_2O_3 con contenido en Pd según la membrana n° 1 del ejemplo 5. Durante el calentamiento se encontró un pico doble en la curva de calentamiento 11 de un componente fundente a $9,5$ y 16°C , que se redujo a un pico durante el enfriamiento rápido (curva de enfriamiento) y volvió a aparecer a aproximadamente 16°C . Las curvas 10', 11', 12' y 13' representadas en la parte inferior de las figs. 1 y 2 representan curvas diferenciales, es decir, el diferencial de las curvas superiores por unidad de tiempo. La escala está representada en el lado derecho. La escala de las curvas superiores 10, 11, 12 y 13 está representada a la izquierda en las figuras 1 y 2. En la abscisa se representa la temperatura.

Este efecto se encontró en las soluciones de colada con y sin PVP, pero no en las que no contenían Pluronic. A continuación, las soluciones de colada para membranas se calentaron a 5 , 9 , 12 , 16 y 21°C , y a partir de ellas se elaboraron membranas en una máquina de estirado de membranas (véase el ejemplo 2). La solución de colada se componía de poliamidoimida disuelta en N-metilpirrolidona (NMP), óxido de aluminio suspendido y la adición de Pluronic F127 y un detergente. Pluronic F127 es un copolímero de bloques de polietilenglicol-b-polipropilenglicol-b-polietilenglicol cuya estructura se muestra en la fig. 3. Antes de alcanzar la solución de colada una temperatura (temperatura de estirado) de 16°C , solo se observó un flujo de N_2 o agua muy reducido que aumentaba drásticamente a partir de una temperatura de 12°C o menor. Esta diferencia de temperatura de la solución de colada ejerce un efecto correspondiente sobre el flujo de aceite. La adición de PVP no altera este efecto de la temperatura. Así, en el ejemplo 3 se muestra que el flujo de aceite sube de 0 a $1.500\text{ l/m}^2\text{h bar}$, mientras que el punto de burbujeo solo aumenta de $2,34$ a $4,7\text{ }\mu\text{m}$. No importa que el soporte del catalizador se haya activado ya catalíticamente mediante un metal. Así, en el ejemplo 5 se ha añadido óxido de aluminio activado con Pd, y la anchura de la ranura del carro de estirado se ha ajustado de $0,2$ a $0,4$ pasando por $0,3\text{ mm}$. Se muestra que esta anchura de ranura solo ejerce un efecto marginal sobre el flujo de aceite, pero a $0,4\text{ mm}$ el flujo de agua se reduce a aproximadamente dos tercios.

Este efecto no se puede explicar por un aumento de la hidrofiliidad debido a PVP o Pluronic incorporado, puesto que el flujo aumenta igualmente para el aceite hidrófobo y para el agua hidrófila. Al aumentar la hidrofiliidad de la superficie de los poros el flujo de agua se debería incrementar, pero el flujo de aceite más bien debería disminuir.

Si en lugar de óxido de aluminio se usa un dióxido de silicio, este efecto es menos pronunciado pero sigue estando presente. Por la menor compatibilidad del dióxido de silicio con la poliamidoimida en comparación con el óxido de aluminio, el flujo de aceite solo se reduce a la mitad, de aproximadamente $1.500\text{ l/m}^2\text{h bar}$ a $500-800\text{ l/m}^2\text{h bar}$ (véase el ejemplo 4). Sin embargo, este efecto no está limitado a la poliamidoimida como polímero de membrana. Así, en el caso de las polisulfonas también se observa un flujo de aceite de 400 a $1.300\text{ l/m}^2\text{h bar}$ al bajar la temperatura de estirado a por debajo del valor crítico de 12°C (véase el ejemplo 1). De los ejemplos 1 a 5 se desprende que la relación de los flujos de $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{aceite}$ asciende a aproximadamente $2.000/20/1$ y los puntos de burbujeo se encuentran entre 4 y 10 bar .

La porosidad de las membranas de acuerdo con la invención se determinó gravimétricamente rellenando los poros con un líquido de alto punto de ebullición y baja tensión superficial con contenido en flúor. Para ello se pueden usar los líquidos comerciales distribuidos bajo los nombres comerciales de Porewick o Galwick. Para las membranas descritas en los ejemplos se encontró un volumen de poros de $0,5$ a $2,5\text{ l/m}^2$. A medida que aumenta la altura de la ranura en la preparación de la membrana, el volumen de poros asciende de $1,4$ ($200\text{ }\mu\text{m}$) a $2,0$ ($400\text{ }\mu\text{m}$) pasando por $1,6\text{ l/m}^2$ ($300\text{ }\mu\text{m}$). Los datos entre paréntesis se refieren a la altura de la ranura durante el estirado de la

membrana.

La adición de polímeros u oligómeros con contenido en polietilenglicol es conocida *per se* en la preparación de membranas. Así, por ejemplo, el documento US 6,565,782, Pall Corp., se refiere a membranas de polisulfona que se estiran según procedimientos conocidos a partir de soluciones de colada con polietilenglicol y polivinilpirrolidona añadidos y alcanzan un flujo de agua de 180 a 730 m³/m²h bar. Los tamaños medios de poro medidos con un porómetro Perm se encuentran entre 1,5 y 5 μm. De forma similar, en el documento US 6,071,406 (Whatman Inc.) se añaden PEG 300, gamma-butirolactona y Pluronic 10R5 a la solución de colada para las membranas de polisulfona, con el fin de obtener una membrana hidrófila para un buen flujo de agua. A un punto de burbujeo de aproximadamente 3 bar se obtiene un flujo de agua de aproximadamente 13 m³/m²h bar. En el documento US 6,495,043 (Kalsep Limited) también se añade a la polisulfona o polietersulfona un oligómero con contenido en polietilenglicol. Éste se basa en una diamina de fórmula general R1(R2)N-CH₂-CH₂-N(R3)R4 y muestra en la filtración acuosa un flujo de agua mejorado, de 230 al inicio y 80 l/m²h bar durante el proceso. El Pluronic usado preferentemente en la membrana de acuerdo con la invención posee otra estructura básica (véase la fig. 3, que muestra la estructura de Pluronic F127). Pluronic es un nombre comercial de la empresa BASF.

En las patentes citadas de Estados Unidos el flujo de aceite alcanzado es bastante menor que en los ejemplos expuestos en la presente memoria, y la solución de colada no se enfría a por debajo de una temperatura que permita al polímero con contenido en polietilenglicol formar microfases.

Como se ha explicado, las membranas que se pueden obtener de la manera antes descrita pueden poseer ya actividad catalítica. No obstante, también es posible activar el sistema de poros accesible de las membranas de acuerdo con la invención mediante un tratamiento ulterior. En este caso se puede aplicar el procedimiento de calcinación hasta la estabilidad térmica de las membranas, es decir, hasta aproximadamente 200°C, como se describe en los ejemplos K1 a K5 para los catalizadores soportados. También existe la opción de reducir químicamente los precursores de los catalizadores introducidos en el sistema de poros de las membranas. Éstos se componen preferentemente de sales metálicas solubles. El disolvente se elige de tal manera que no ataque a la membrana polimérica ni altere la estructura de los poros. Así, por ejemplo, queda excluido como disolvente el tetrahidrofurano, que estrecha los poros mediante un hinchamiento irreversible. El disolvente preferido consta de agua. Para mejorar la dispersión del catalizador en el sistema de poros también se pueden añadir ácido cítrico u otros dispersantes. Los alcoholes pueden servir igualmente de disolventes. Tras evaporar el disolvente a temperatura aumentada, o bien (1) se puede calcinar a esta temperatura si se trata de precursores de catalizadores que son termolábiles por debajo de aproximadamente 200°C o bien (2) se realiza una reducción química. En este caso se usa preferentemente una solución de borohidruro sódico en alcohol o en mezclas de alcohol/ agua. No obstante, se pueden usar todos los demás procedimientos de reducción química que no afecten negativamente el sistema de poros de la membrana. En los ejemplos 6 a 8 se expone con más detalle este modo de procedimiento. De esta manera se pueden aplicar metales catalíticos en cantidades de hasta 60 g/m² de superficie de membrana. Sin embargo, el contenido óptimo de catalizador se encuentra entre 0,5 y 1 g/m² de superficie de membrana.

Mediante la adición de oligómeros y/o polímeros que, al cambiar la temperatura, forman microestructuras en la solución de colada polimérica se pueden preparar membranas muy abiertas. Éstas se caracterizan por flujos muy elevados de gases y líquidos y son especialmente adecuadas para flujos muy elevados de líquidos viscosos. Mediante la adición de cargas con contenido en catalizador y/o mediante un tratamiento ulterior con precursores de los catalizadores, estas membranas se vuelven catalíticamente reactivas y se pueden usar para reacciones químicas en un reactor de membranas. Resulta especialmente ventajoso realizar reacciones de líquidos viscosos, por ejemplo la hidrogenación selectiva de aceites en fase líquida.

Con el uso de agentes químicos compatibles con el medio ambiente, en particular de disolventes poco o no tóxicos, se vuelven accesibles las membranas catalíticamente reactivas a escala industrial. Estas membranas se pueden usar en un nuevo proceso de hidrogenación selectiva de aceites. A diferencia de las membranas inorgánicas como, por ejemplo, de óxido de aluminio, las membranas poliméricas no muestran incrustaciones en funcionamiento continuo.

La fig. 4 muestra una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido de una membrana de acuerdo con la invención vista desde arriba. En esta imagen de microscopía electrónica de barrido, que muestra aproximadamente un mm² de la membrana, se aprecia especialmente bien la distribución uniforme de los poros 20. En la parte inferior derecha de la fig. 4 se representa una escala.

La fig. 5 muestra una imagen ampliada tomada con el microscopio electrónico de barrido de una sección de la

membrana de acuerdo con la invención de la fig. 4. La membrana 25 se ha aplicado sobre una tela no tejida de soporte 21. También aquí se aprecian los poros 20 correspondientes, habiéndose asignado el número de referencia solo a un poro.

- 5 La fig. 6 muestra un detalle notablemente ampliado de la fig. 5. También se observan poros pequeños 20, esencialmente negros, y por lo demás agrupaciones de cargas 22, por ejemplo de Al_2O_3 . Sobre las agrupaciones de cargas 22 están dispuestas las agrupaciones de catalizador 23 en forma de salientes más claros. En esta figura no se aprecian los recubrimientos de catalizador generados durante la activación posterior, ya que el material catalítico se encuentra tan bien distribuido que no se pueden apreciar en esta imagen de microscopía electrónica de barrido a
10 la resolución correspondiente.

Ejemplos de preparación:

Preparación de los catalizadores

- 15 La actividad de los catalizadores así preparados es tan elevada que se pueden activar para la hidrogenación en una corriente de hidrógeno a temperatura ambiente (TA).

Ejemplo K1:

- 20 Se aplica o incorpora un 2% de metal noble (Pd, Pt) sobre o en Al_2O_3 , respectivamente. Los datos en porcentaje son % en peso, salvo que se indique lo contrario y siempre que se trate de componentes de material o de sustancias. Se disolvieron 170 mg de PdCl_2 o 250 mg de H_2PtCl_6 en 50 ml de HCl diluido (PdCl_2) o de H_2O desionizada, se suspendió bajo fuerte agitación 1 g de dióxido de aluminio (MR 70, Martinswerk) en la solución salina y se agitó
25 durante al menos 2 h. La suspensión se concentró hasta la sequedad por evaporación en el rotavapor, se secó durante 2 h a 80°C y se calcinó durante 9 h a 450°C (razón de calentamiento $3,6^\circ\text{C}/\text{min}$). Rendimientos: 90 a 95%.

Ejemplo K2:

- 30 Se aplica o incorpora un 2% de Pt sobre o en Al_2O_3 , respectivamente, a partir de una solución neutralizada. Se disolvieron 180 mg de H_2PtCl_6 en 4 ml de H_2O , se suspendieron mediante ultrasonido 2,5 g de Al_2O_3 (Martoxid MR 70) en 4 ml de H_2O y se combinaron ambas preparaciones. La suspensión presentaba un pH de 1,2 (medición con electrodo de pH) y el pH se ajustó a 9 con NH_3 diluido (1%). Se agitó durante 0,5 h y después se concentró por evaporación hasta la sequedad. La mitad del polvo amarillo claro (K2a) se secó y se calcinó (véase ejemplo K1), y la
35 otra mitad se redujo químicamente con una solución acuosa-metanólica de borohidruro sódico (K2b), se lavó hasta pH neutro y se secó a 110°C .

Ejemplo K3:

- 40 Se aplica o incorpora un 2% de Pt sobre o en Al_2O_3 , respectivamente, a partir de una solución no acuosa. Se suspendieron mediante agitación 2 g de Al_2O_3 en 4 ml de THF y se disolvieron 100 mg de H_2PtCl_6 en 4 ml de THF, que se añadieron gota a gota a la suspensión de Al_2O_3 . La mezcla se agitó durante 0,5 h y después se concentró por evaporación. La mitad del polvo amarillo claro (K3a) se secó y se calcinó (véase el ejemplo K1), y la otra mitad se redujo con una solución de NaBH_4 (K3b), se lavó hasta pH neutro y se secó a 110°C .

45

Ejemplo K4:

Se aplicó o incorporó un 2% de Pt sobre o en SiO_2 . Se llevó a cabo una activación mediante ácido cítrico.

- 50 a) Se disolvieron 50 mg de H_2PtCl_6 en 10 ml de H_2O , se añadió a la solución bajo fuerte agitación 1 g de dióxido de silicio (Aerosil OX 50) y la suspensión se agitó otras 2 h. La mezcla se concentró por evaporación en el rotavapor, se secó durante 2 h a 80°C y se calcinó durante 9 h a 450°C (véase el ejemplo K1). Rendimiento: 0,97 g de un polvo gris claro (95%).

- b) Como a), pero disolviendo adicionalmente 350 mg de ácido cítrico monohidrato junto con H_2PtCl_6 en H_2O .

55

Ejemplo K5:

Se aplicó o incorporó un 2% de Pt sobre o en Al_2O_3 . La activación se llevó a cabo mediante polivinilpirrolidona (PVP).

Se disolvieron 50 mg de H_2PtCl_6 y 400 mg de PVP K15 (Fluka) en 7 ml EtOH y, tras añadir 4 ml de H_2O , se calentó la solución durante 5 h a reflujo. El color de la solución cambió de naranja a negro. Tras el enfriamiento se añadió 1 g de Al_2O_3 y se agitó durante 2 h. Concentración por evaporación, secado, calcinación como en el ejemplo K1.

5

Preparación de las membranas

Ejemplo 1:

- 10 Se disolvieron respectivamente 60 g de polietersulfona (Radel PXM 3000, Solvay) en 425 g de DMAc/GBL (5:1). Se añadieron diferentes cantidades (24, 30 g) de Pluronic F127 (copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, BASF), de la carga óxido de aluminio (Martoxid MR 70, Martinswerk) o del detergente Tego Dispers 700 (Goldschmidt). La soluciones o suspensiones se temperaron y se desgasaron al vacío ligero. Las soluciones o suspensiones se vertieron sobre tela no tejida de poliéster (TH100, Hirose) (anchura de la ranura 0,2 mm, velocidad de estirado 2,5 m por min)
- 15 de estirado 2,5 m por min) en una máquina de estirado de membranas y se precipitaron en un baño de agua. El disolvente residual presente en las membranas se eliminó con agua a temperatura aumentada y las membranas se secaron a 100°C.

- Se determinaron la permeabilidad a N_2 , los puntos de burbujeo y los flujos de agua y de aceite. El valor del "punto de burbujeo" se midió con el denominado porómetro de flujo capilar de la empresa PMJ Europe, Bélgica, o de la empresa Porous Materials, Inc., EE.UU.
- 20

Tabla 1

| Nº | Temperatura de estirado °C | Pluronic g | Carga/detergente g/g | Punto de burbujeo μm | Flujo de N_2 $m^3/m^2 \cdot h \cdot bar$ | Flujo de H_2O $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ | Flujo de aceite (60°C) $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ |
|----|----------------------------|------------|----------------------|---------------------------|--|---|--|
| 1 | 20 | 24 | 0/0 | < 0,015 | 105 | - | - |
| 2 | 20 | 30 | 0/0 | < 0,015 | 220 | - | - |
| 3 | 7 | 24 | 30/2,5 | 4,4 | 3.000 | 27.000 | 1.300 |
| 4 | 9 | 24 | 30/0 | 4,5 | 1.200 | 800 | 400 |
| 5 | 9 | 24 | 30/0,25 | 4,4 | 1.300 | 500 | 400 |

25 Ejemplo 2:

Se diluyeron 800 g de una solución de poliamidoimida (Vylomax[®] al 15% en NMP, Toyobo) con 170 g de NMP, se añadieron 48 g de Pluronic F127 y, tras la disolución completa, se añadieron 1,09 g de Tego Dispers 700 (Goldschmidt). La solución se agitó durante 2 días a TA.

30

Con la ayuda de ultrasonido se suspendieron 70 g de óxido de aluminio en 100 ml de NMP en el rotavapor (3 h) y a continuación se mezclaron a fondo con la solución de polímero. La suspensión de polímero/ Al_2O_3 se dividió en 5 porciones, la cuales se procesaron en la máquina de estirado de membranas como en el ejemplo 1 a diferentes temperaturas de la solución de colada. Se midieron los datos básicos de las membranas y se registraron en la tabla

35 2.

Tabla 2

| Nº | Temperatura de estirado °C | Punto de burbujeo μm | Flujo de N_2 $m^3/m^2 \cdot h \cdot bar$ | Flujo de H_2O $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ | Flujo de aceite (60°C) $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ |
|----|----------------------------|---------------------------|--|---|--|
| 1 | 21 | 2,5 | 25 | 5 | no medible |
| 2 | 16 | 2,5 | 40 | 30 | no medible |
| 3 | 12 | 8,8 | 2.800 | 36.000 | 1.370 |
| 4 | 9 | 9,0 | 3.000 | 33.000 | 1.600 |
| 5 | 5 | 3,9 | 2.700 | - | 1.380 |

Ejemplo 3:

40

Se diluyeron 400 g de una solución de Vylomax con 70 ml de NMP, se añadieron 24 g de Pluronic, 0,5 g de Tego y 10 g de polivinilpirrolidona (PVP K30 (PM 40000), Fluka) y se agitó durante la noche a 40°C. La mitad de la solución desgasada se enfrió a 9°C y la otra mitad se dejó a TA. Las membranas se estiraron como en el ejemplo 1 y se

midieron los flujos de N₂, H₂O y aceite (véase la tabla 3).

Tabla 3

| Nº | Temperatura de estirado °C | Punto de burbujeo µm | Flujo de N ₂ m ³ /m ² ·h·bar | Flujo de H ₂ O l/m ² ·h·bar | Flujo de aceite (60°C) l/m ² ·h·bar |
|----|----------------------------|----------------------|---|---|--|
| 1 | 9 | 4,7 | 2.300 | 18.000 | 1.500 |
| 2 | TA | 2,35 | 10 | - | no medible |

5 Ejemplo 4:

A 200 g de una solución de Vylomax se añadieron 12 g de Pluronic y 5 g de PVP K30 y se agitó. Se suspendieron mediante ultrasonido 17,5 g de SiO₂ (Aerosil OX 50, Degussa) con 0,25 g de Tego en 70 ml de NMP y se vertieron en la solución de Vylomax preparada. La suspensión se agitó durante 2 días a TA y después se estiraron las membranas a 9°C o TA (anchura de la ranura 0,3 mm, por lo demás como en el ejemplo 1). Se realizaron repeticiones con contenidos crecientes de SiO₂ en condiciones por lo demás idénticas. Los resultados se exponen en la tabla 4.

Tabla 4

| Nº (contenido de SiO ₂) | Temperatura de estirado °C | Punto de burbujeo µm | Flujo de N ₂ m ³ /m ² ·h·bar | Flujo de H ₂ O l/m ² ·h·bar | Flujo de aceite l/m ² ·h·bar |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------|---|---|---|
| 1 (27%) | 9 | 9,2 | 1.800 | 43.000 | 1.400 |
| 2 (43%) | 9 | 8,2 | 2.000 | 23.000 | 1.100 |
| 3 (53%) | 9 | 10,5 | 1.900 | 60.000 | 1.820 |
| 4 (53%) | 21 | 4,8 | 670 | 400 | 780 |
| 5 (60%) | 21 | 4,1 | 710 | - | 530 |

15

Ejemplo 5:

Se diluyeron 800 g de una solución de Vylomax con 70 ml de NMP, se añadieron 48 g de Pluronic y 20 g de PVP K30 y se agitó durante 2 días hasta que se generó una solución transparente. Se suspendieron 70 g del polvo de catalizador preparado según el ejemplo K1 (Pd/Al₂O₃) con Tego en 50 ml de NMP y se añadieron a la solución de Vylomax. La suspensión se agitó durante la noche y se temperó a 9°C. El estirado de las membranas se realizó como en el ejemplo 1. La anchura de la ranura se aumentó de 0,2 mm (A) a 0,4 mm (C) pasando por 0,3 mm (B).

20

Tabla 5

| Nº | Temperatura de estirado °C | Punto de burbujeo µm | Volumen de poros l/m ² | Flujo de N ₂ m ³ /m ² ·h·bar | Flujo de H ₂ O l/m ² ·h·bar | Flujo de aceite l/m ² ·h·bar |
|-------|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|---|---|---|
| 1 (A) | 9 | 9,2 | 1,4 | 2.100 | 32.000 | 1.500 |
| 2 (B) | 9 | 8,6 | 1,6 | 2.400 | 33.000 | 1.300 |
| 3 (C) | 9 | 7,8 | 2,0 | 1.600 | 19.000 | 1.250 |

25

Activación catalítica de las membranas

Con los procedimientos descritos en la presente memoria se recubre con catalizador preferentemente la superficie interna de las membranas porosas. Puesto que el sistema de poros interno de la membrana está recubierto con el catalizador en dispersión fina, se obtiene una dispersión mucho mayor del catalizador por superficie interna del sistema de poros en comparación con la superficie de membrana usada. En los ejemplos 6 a 8 la cantidad de catalizador está referida a la superficie de membrana usada. También se pueden añadir a la solución de recubrimiento coadyuvantes adicionales para la dispersión, como ácido cítrico (aniónico) o polietilamina (catiónica) (véase, p. ej., el ejemplo K4).

35

Ejemplo 6:

Activación de las membranas por impregnación con Pd:

40 Se introdujeron, sin sumergirlos, trozos de membrana redondos preparados (diámetro, por ejemplo, 7,4 u 8,9 o 13 cm, adaptado a las celdas de ensayo de membranas con una superficie de membrana de 35, 55 y 100 cm²) con la cara superior de la membrana en una solución de PdCl₂ al 5% en HCl diluido. Al cabo de unos segundos, el volumen

de poros de los trozos de membrana estaba relleno de solución y teñido uniformemente de marrón. El exceso de solución se dejó escurrir. La membrana se secó a 110°C. El proceso se pudo repetir varias veces en caso necesario. Los trozos de membrana secados se redujeron con una solución de NaBH₄ (al 1% en H₂O/ metanol (1/1)), tiñéndose inmediatamente de negro. Después del secado se determinó gravimétricamente la cantidad de Pd aplicada.

5 Resultados para trozos de membrana de 43 cm²:

- 1 impregnación - 12 a 16 mg de Pd (equivale a entre 2,7 y 3,7 g de Pt/m² de superficie de membrana)
- 2 impregnaciones - 24 a 30 mg de Pd (equivale a entre 5,6 y 6,9 g de Pt/m² de superficie de membrana)
- 10 3 impregnaciones - 45 a 60 mg de Pd (equivale a entre 10 y 14 g de Pt/m² de superficie de membrana)

Ejemplo 7:

Activación de las membranas por impregnación con Pt:

15 Se procedió como en el ejemplo 6, solo que se usó una solución de H₂PtCl₆ en H₂O (al 3-5%).

Mediante la impregnación alternada en soluciones de PdCl₂ y H₂PtCl₆ también se incorporaron en las membranas mezclas de catalizadores de Pd y Pt.

20 2 impregnaciones en PdCl₂, reducción en una solución de NaBH₄, 1 impregnación en H₂PtCl₆. La reducción proporcionó, por ejemplo, 25 mg de Pd/10 mg de Pt por m² de superficie de membrana, respectivamente.

Ejemplo 8:

25 Activación mecánica de las membranas con Pt:

En una pequeña instalación de recubrimiento de membranas se rellenaron por inmersión los poros de membrana con una solución de la sal del precursor del catalizador.

30 Tras la inmersión en una solución de H₂PtCl₆ al 3% en agua o etanol se secó inicialmente con aire caliente y, al final, en un armario secador a 100°C. La tira de membrana recubierta se cortó en trozos del tamaño de las celdas de ensayo y se redujeron en una solución de NaBH₄ (metanol/ agua 1:1).

35 La cantidad de Pt aplicada se determinó mediante TXRF (fluorescencia de rayos X por reflexión total): Se calentó a 60°C un trozo de membrana activada de aproximadamente 1 cm² en 2 ml de agua regia (3 partes de HCl conc./ 1 parte de ácido nítrico conc.) hasta que se hubo disuelto todo el Pt. Como patrón se añadió una solución de nitrato de itrio (1%). Se aplicaron entre 0,1 y 5 g de Pt/m², dependiendo de la membrana y de la concentración de la solución de sales metálicas.

40 Con el mismo procedimiento se pueden incorporar en el sistema de poros de la membrana todos los demás catalizadores que se puedan obtener por reducción química. En una máquina de estirado de membranas con secado incorporado la membrana secada también se puede reducir químicamente por inmersión para dar la membrana catalíticamente reactiva.

45 **Ejemplo 9:**

Activación mecánica de las membranas con catalizador:

50 Los poros de membrana se rellenaron con una sal del precursor del catalizador como en el ejemplo 8. Para ello, se disolvió la sal del precursor del catalizador en un disolvente y se añadió ácido cítrico. La reducción completa al catalizador activo se pudo realizar mediante un simple tratamiento térmico añadiendo el ácido cítrico a temperaturas de 150 a 200°C. De este modo, el color de la membrana cambia de marrón claro o rojo parduzco claro tras el secado con aire caliente a marrón oscuro o gris tras el tratamiento térmico entre 150 y 200°C. Mediante este procedimiento el metal catalíticamente activo queda fijado de forma especialmente estable en los poros de la membrana. Las membranas así preparadas presentan una actividad comparable a la de las membranas reducidas mediante el procedimiento químico húmedo (ejemplo 8).

Tabla 6

| Nº | Masa, g | Precursor cat. | Contenido de metal, % | Agua, g | Metanol, g | HCl 2M, g | Acido, g | Acido cítrico, % | Precursor cat., % | Contenido cat., % | Tratamiento térmico |
|----|---------|---|-----------------------|---------|------------|-----------|----------|------------------|-------------------|-------------------|---|
| 1 | 0,431 | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 40 | 13,94 | | | 3,143 | 17,95 | 2,46 | 0,98 | Secado previo con aire caliente, 16 h 105°C, calcinado 2 h 200°C |
| 2 | 0,431 | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 40 | 13,94 | | | 3,143 | 17,95 | 2,46 | 0,98 | Secado previo con aire caliente, calcinado 2 h 200°C |
| 3 | 0,431 | H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | 40 | 13,94 | | | 3,143 | 17,95 | 2,46 | 0,98 | Secado previo con aire caliente, 8 h 105°C, 5 h 125°C, calcinado 16 h 150°C |
| 4 | 0,400 | PdCl ₂ | 60 | | 9,6 | 0,614 | 2,920 | 21,58 | 2,96 | 1,77 | Secado previo con aire caliente, calcinado 11 h 150°C |
| 5 | 0,401 | Pd(CH ₃ COO) ₂ | 48 | | 9,6 | | 2,922 | 22,61 | 3,10 | 1,49 | Secado previo con aire caliente, calcinado 11 h 150°C |

Hidrogenación de aceite de girasol en el reactor de membranas

Protocolo general:

- 5 Los ensayos de hidrogenación se realizaron a 100°C y a una presión de hidrógeno de 4 bar. En un recipiente de presión termostatzado se sometieron 500 ml de aceite de girasol refinado comercial a una presión de hidrógeno, se calentaron y se bombearon a través de las membranas porosas mediante una bomba de engranajes. La membrana se activó previamente con hidrógeno a 1 bar y 30°C.
- 10 Se usaron celdas de ensayo de membranas calentables con una superficie de membrana de 35, 55 y 100 cm². El permeado se recirculó de vuelta al recipiente. La presión total en el aparato se encontraba entre 5 y 6 bar (presión de bombeo y de H₂). En este caso se trata de la diferencia de presión total ejercida sobre la membrana. La reacción se siguió típicamente durante 8 h y se extrajeron muestras (3 ml) cada 2 h.
- 15 Después de una saponificación con KOH metanólico se analizaron las muestras por cromatografía de gases (columna SP 2680 (100 m, Suppelco), gas portador helio, FID). El análisis por CG proporciona el contenido en ácidos grasos trans, mientras que el valor de yodo (IV) del aceite residual representa un factor de suma para el progreso de la hidrogenación. El valor de yodo del aceite de girasol no tratado se encuentra entre 127 y 130.
- 20 **Ejemplo 10:**
Superficie de membrana 35 cm² / alto contenido en metal o con catalizador aplicado previamente sobre Al₂O₃ (véanse las membranas nº 3 (Pd) y 8 (Pt))
- 25 Los trozos de membrana preparados se activaron por impregnación según los ejemplos 6 a 8 (a excepción de las membranas nº 3 y 8) y la cantidad aplicada de metal se determinó tras la reducción gravimétricamente o mediante TXRF. La hidrogenación se llevó a cabo según el protocolo general anterior.

Tabla 7

| Nº | Membrana base | Contenido de metal A=Pd/B=Pt mg | Carga | Valor de yodo | Contenido de ácidos grasos trans % | Contenido de ácido esteárico % |
|----|---------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Tab3 nº1 | A 62 | - | 105 | 26 | 4,2 |
| 2 | Tab3 nº1 | A 56 | - | 113 | 15 | 4,4 |
| 2 | Tab2 nº4 | A 45 | Al ₂ O ₃ | 115 | 14 | 4,2 |
| 3 | Tab5 nº3 | A 1 | Pd/Al ₂ O ₃ | 114 | 17 | 5,0 |
| 4 | Tab3 nº1 | B 76 | - | 109 | 10 | 8,7 |
| 5 | Tab5 nº3 | B 61 | Al ₂ O ₃ | 114 | 6 | 7,7 |
| 6 | Tab5 nº1 | B 35 | Al ₂ O ₃ | 111 | 8 | 8,4 |
| 7 | Tab3 nº1 | B 22 | - | 102 | 13 | 9,8 |
| 8 | Tab3 nº1 | B 0,5 | Pt/Al ₂ O ₃ | 120 | 7 | 5,9 |

30

Ejemplo 11:

Superficie de membrana 100 cm² / bajo contenido en metal:

- 35 Los trozos de membrana preparados se activaron con H₂PtCl₆ según el ejemplo 3 y la cantidad de Pt aplicada se determinó mediante TXRF. La hidrogenación se llevó a cabo según el protocolo general.

Tabla 8

| Nº | Membrana base | Contenido en Pt g/m ² | Carga | Valor de yodo (8h) | Ácidos grasos trans (8h) / % | Ácido esteárico (8h) / % |
|----|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1 | Tab3 nº1 | 0,35 | - | 75 | 34 | 13,2 |
| 2 | Tab4 nº4 | 0,5 | SiO ₂ | 83 | 34 | 9,8 |
| 3 | Tab2 nº4 | 0,4 | Al ₂ O ₃ | 85 | 24 | 11,6 |
| 4 | Tab4 nº1 | 0,4 | SiO ₂ | 86 | 27 | 11,5 |
| 5 | Tab4 nº4 | 0,9 | SiO ₂ | 87 | 21 | 11,7 |
| 6 | Tab5 nº1 ^{a)} | 0,3 | Pd/Al ₂ O ₃ | 91 | 27 | 9,9 |
| 7 | Tab2 nº4 | 0,3 | Al ₂ O ₃ | 94 | 16 | 10,1 |

| | | | | | | |
|---|----------|----------------|--------------------------------|-----|----|-----|
| 8 | Tab3 nº1 | 0,02 | - | 96 | 21 | 9,3 |
| 9 | Tab5 nº1 | no determinado | Al ₂ O ₃ | 102 | 19 | 7,9 |
| 10 | Tab3 nº1 | 0,2 | - | 105 | 12 | 8,7 |
| a) contiene Pd en la carga (correspondiente a 0,1 g de Pd/m ² de superficie de membrana) | | | | | | |

La invención describe la preparación de una membrana con una alta actividad catalítica para la hidrogenación selectiva de aceites. Mediante la adición de oligómeros o polímeros que, al cambiar la temperatura, forman microestructuras o fibras en la solución de colada polimérica se pueden preparar membranas muy abiertas. Éstas se caracterizan por flujos muy elevados de gases y líquidos, en particular de aceites, y son especialmente adecuadas para flujos muy elevados de líquidos viscosos. Mediante la adición de cargas con contenido en catalizador y/o mediante un tratamiento ulterior con precursores de los catalizadores, estas membranas se vuelven catalíticamente reactivas y se pueden usar eficazmente para reacciones químicas en un reactor de membranas. Resulta especialmente ventajoso realizar reacciones de líquidos viscosos, por ejemplo la hidrogenación selectiva de aceites en fase líquida.

Con el uso de agentes químicos compatibles con el medio ambiente, en particular de disolventes poco o nada tóxicos, se vuelven accesibles las membranas catalíticamente reactivas a escala industrial. Estas membranas se pueden usar en un nuevo proceso de hidrogenación selectiva de aceites. A diferencia de las membranas inorgánicas como, por ejemplo, de óxido de aluminio, las membranas poliméricas de acuerdo con la invención no muestran incrustaciones en funcionamiento continuo. Preferentemente se han proporcionado membranas poliméricas porosas cargadas con catalizador soportado como carga para la hidrogenación de aceites. Como polímeros preferidos se usan poliamidoimidas, poliamidas y polisulfonas. Como soporte para el catalizador sirven materiales tales como tierra de diatomeas, óxido de aluminio, óxido de silicio, etc. Para modificar la estructura de los poros durante la precipitación para obtener la membrana se añade a la solución de colada un polímero soluble en agua y en la solución de colada. Por recubrimiento de la superficie interna de los poros con catalizador o por impregnación con paladio y/o platino, por ejemplo, se puede efectuar una activación catalítica ulterior del sistema de poros accesible de las membranas de acuerdo con la invención.

25 Lista de símbolos de referencia

| | |
|------------|---------------------------|
| 10, 10' | Curva de enfriamiento |
| 11, 11' | Curva de calentamiento |
| 12, 12' | Curva de enfriamiento |
| 30 13, 13' | Curva de calentamiento |
| 20 | Poros |
| 21 | Tela no tejida de soporte |
| 22 | Agrupación de cargas |
| 23 | Agrupación de catalizador |
| 35 25 | Membrana |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una membrana polimérica, en particular microporosa, con los pasos siguientes:
- 5 - Disposición de una solución, en particular de una solución de colada, con un primer polímero resistente al aceite y a la temperatura, un segundo polímero y/u oligómero hidrosoluble y una carga que comprende partículas porosas, en la que el segundo polímero y/u oligómero formador de la fase es un copolímero de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno, estando dispuesto el bloque de óxido de propileno entre dos bloques de óxido de etileno,
- 10 - formación de fases del segundo polímero y/u oligómero en la solución, en la que al enfriarse la solución o en la solución enfriada se forma al menos una fase, el segundo polímero y/u oligómero sufre una transición térmica en la solución, la transición térmica tiene lugar a una temperatura que corresponde a la temperatura de fusión del polímero y/u oligómero en la solución, se forma una fase en un intervalo de temperaturas de 0°C a 40°C,
- 15 - secado o precipitación de la solución,
- eliminación del segundo polímero y/u oligómero de la membrana polimérica por lavado,
- 20 en el que la carga está provista o se provee de al menos un catalizador y/o la membrana preparada se activa posteriormente por impregnación con al menos un catalizador.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el copolímero de bloques es un copolímero de bloques de polietilenglicol-b-polipropilenglicol-b-polietilenglicol.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** las partículas porosas contienen Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ y/o SiO₂.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la carga está provista o se provee de paladio y/o platino como catalizador.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el primer polímero comprende poliamidoimida, polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, polieterimida, poli(fluoruro de vinilideno), poliaramida, polieteramida, poliimida y/o poliamida.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como aditivo se añade a la solución polivinilpirrolidona (PVP) y/o un material humectante y dispersante.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como disolvente se usa N-metilpirrolidona (NMP) y/o dimetilacetamida/ γ -butirolactona (DMAc/GBL).
- 40 8. Membrana polimérica preparada según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la hidrogenación de aceite comestible, con un flujo de aceite de un aceite de girasol refinado superior a 200 l/m²h bar a 60°C, en la que el flujo de aceite se puede alcanzar en funcionamiento continuo de la membrana polimérica y en la que se ha aplicado, al menos parcialmente, una capa de catalizador sobre las superficies de los poros.
- 45 9. Membrana polimérica para la hidrogenación de aceite comestible según la reivindicación 8, **caracterizada porque** el flujo de aceite es superior a 750 l/m²h bar.
- 50 10. Membrana polimérica según la reivindicación 8 o 9, **caracterizada porque** la cantidad aplicada del catalizador se encuentra entre 10 mg/m² y 20 g/m².
11. Membrana polimérica según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada porque** ésta se ha aplicado sobre una tela no tejida, en particular una tela no tejida de poliéster.
- 55 12. Uso de una membrana polimérica según una de las reivindicaciones 8 a 11 para la hidrogenación de aceite comestible, en particular en un reactor de membranas.
13. Reactor de membranas con una membrana polimérica según una de las reivindicaciones 8 a 11.

14. Procedimiento para hacer funcionar un reactor de membrana según la reivindicación 13 para la hidrogenación de aceite comestible, en el que el aceite comestible se somete a una presión de hidrógeno en un recipiente de presión y se bombea a través de una membrana polimérica según una de las reivindicaciones 8 a 11.
- 5
15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la membrana se ha activado previamente con hidrógeno.
16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, **caracterizado porque** se calienta la membrana y/o la zona de la membrana.
- 10
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado porque** la presión de hidrógeno se encuentra entre 2 bar y 50 bar, en particular entre 4 bar y 10 bar.
- 15
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado porque** la presión ejercida sobre el aceite comestible se encuentra entre 1 bar y 10 bar, en particular entre 1 bar y 3 bar.

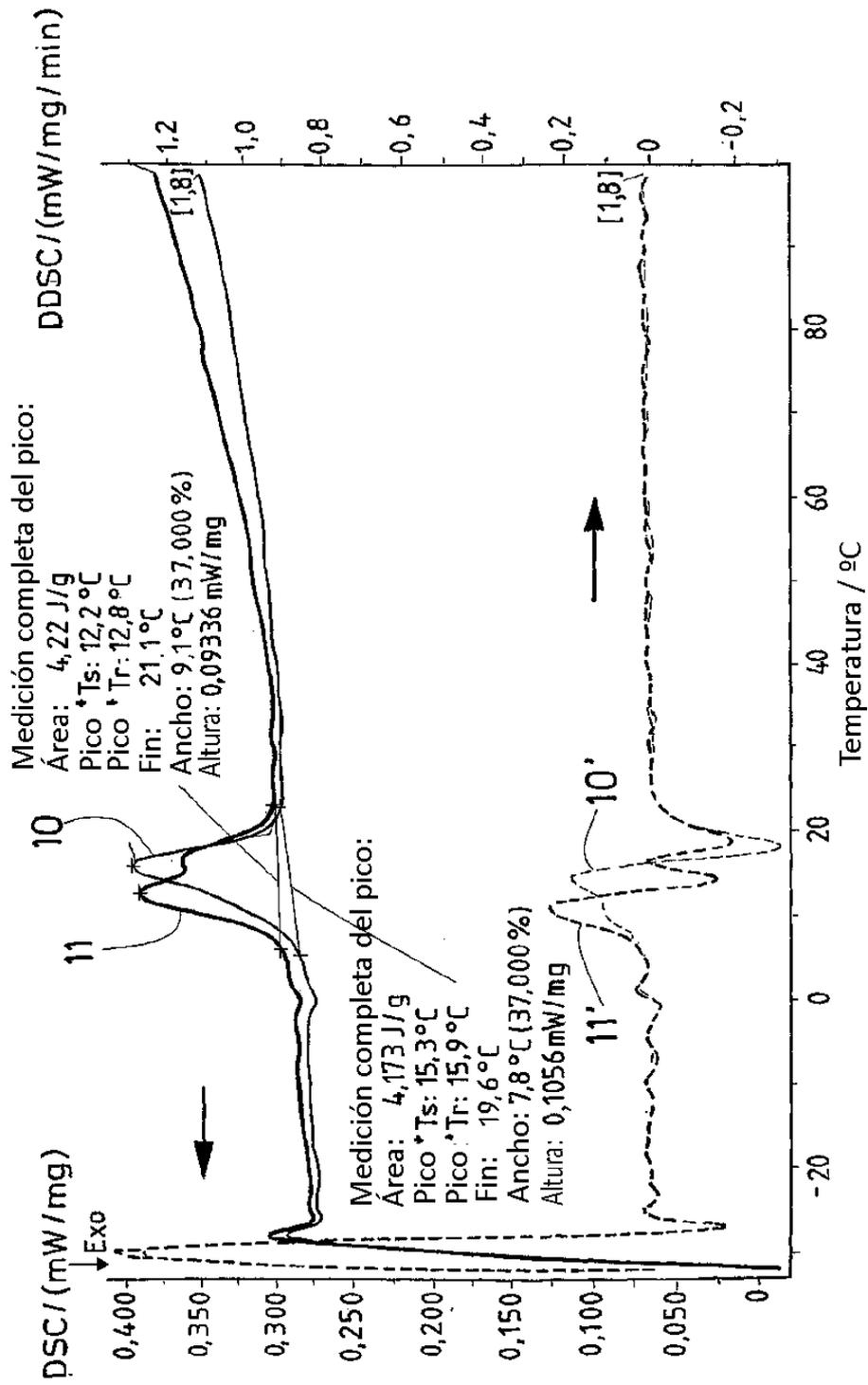


Fig. 1

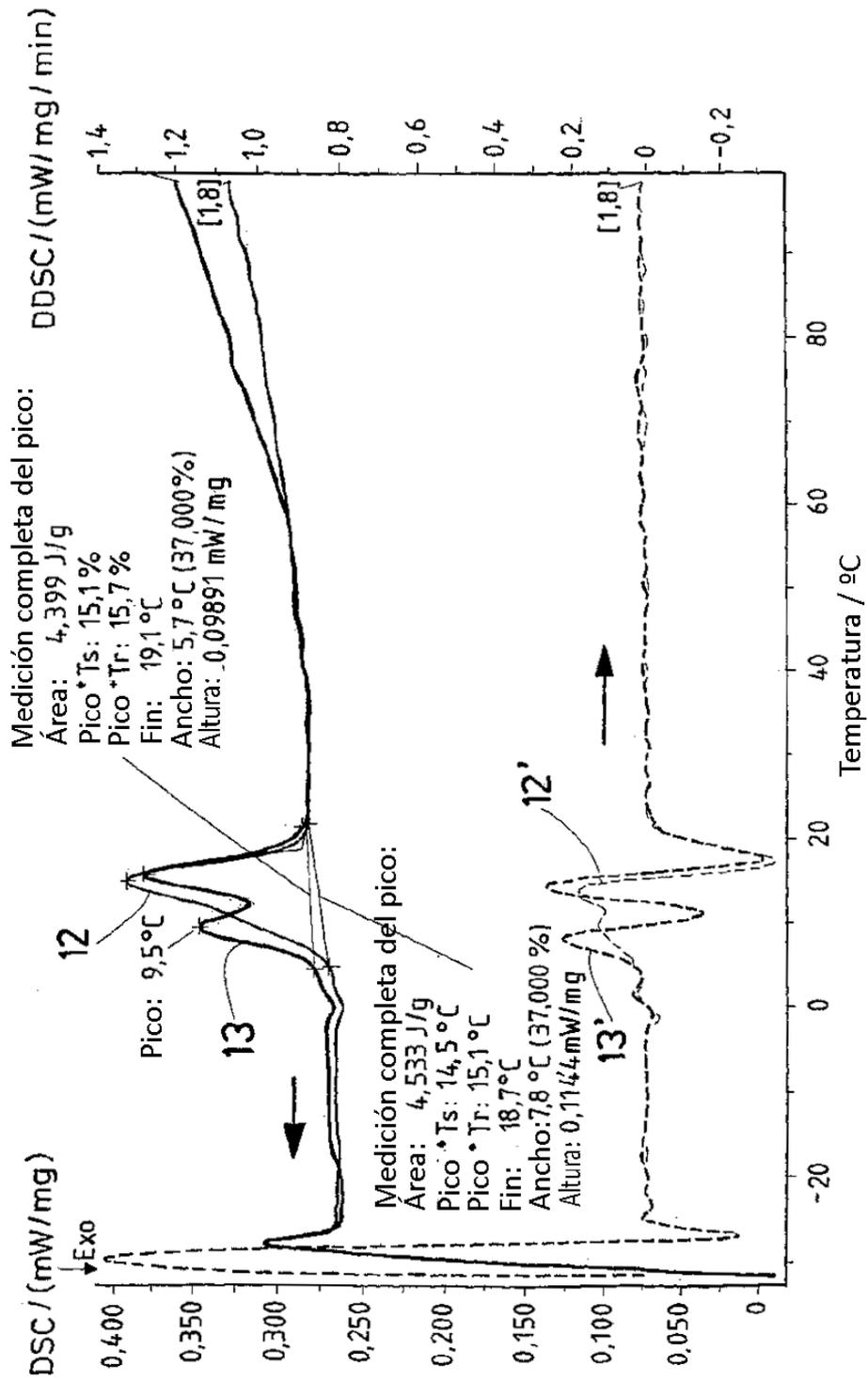
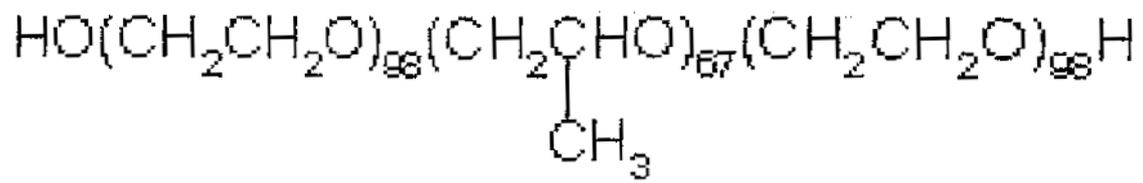


Fig. 2



Pluronic F127, ~12 000 g/mol

Fig. 3

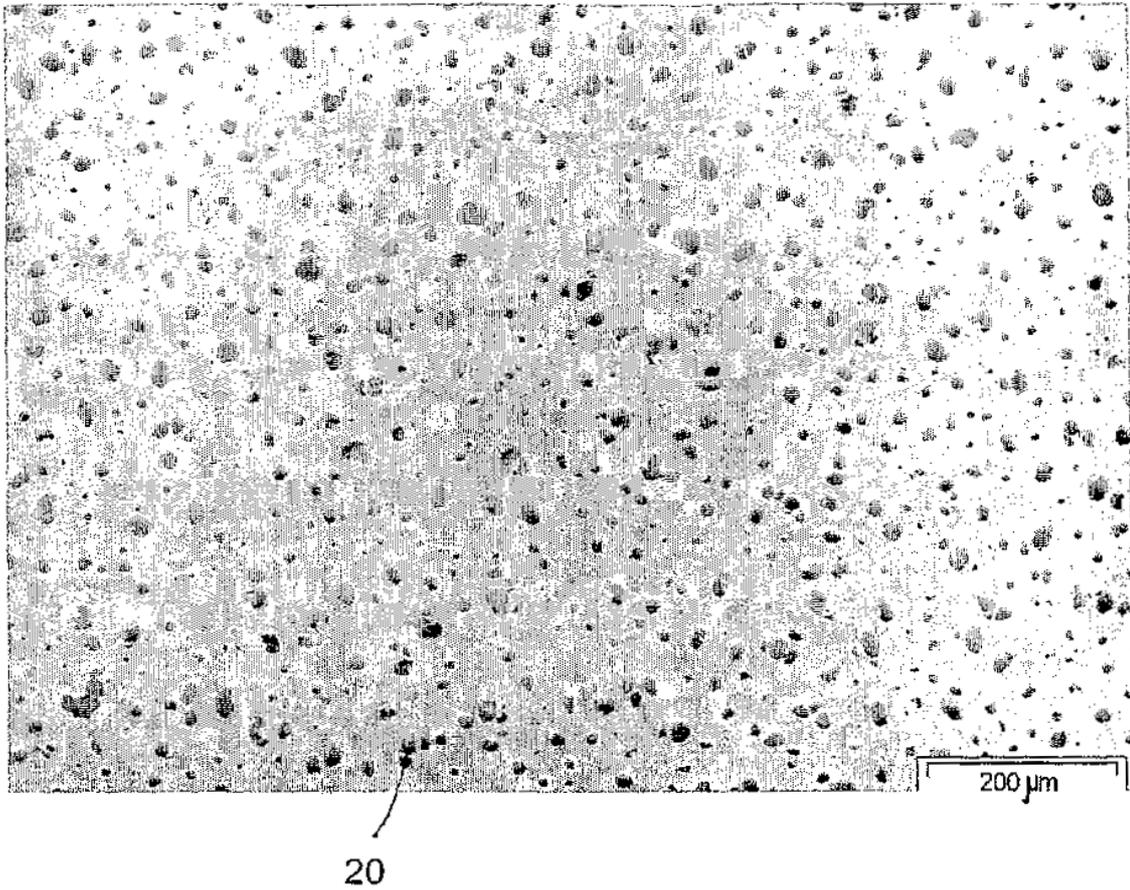


Fig. 4

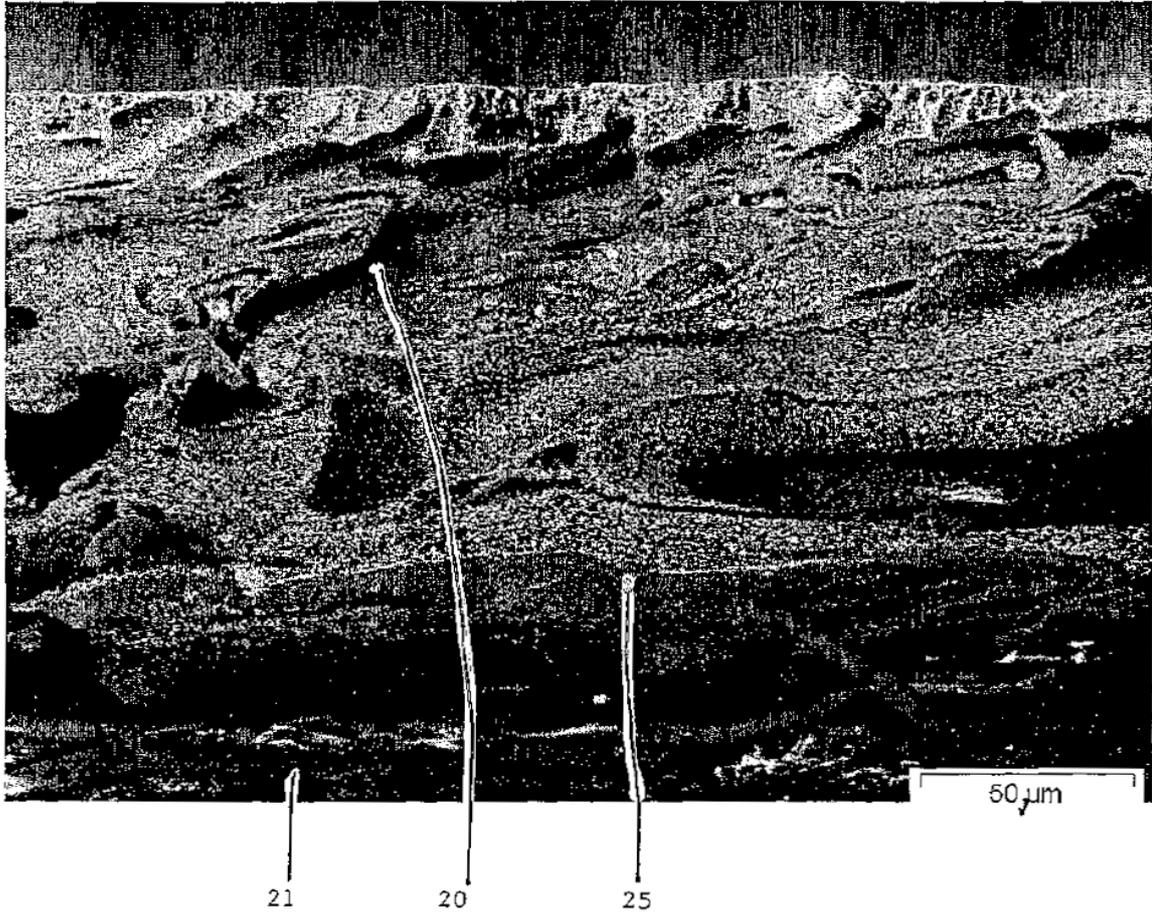


Fig. 5

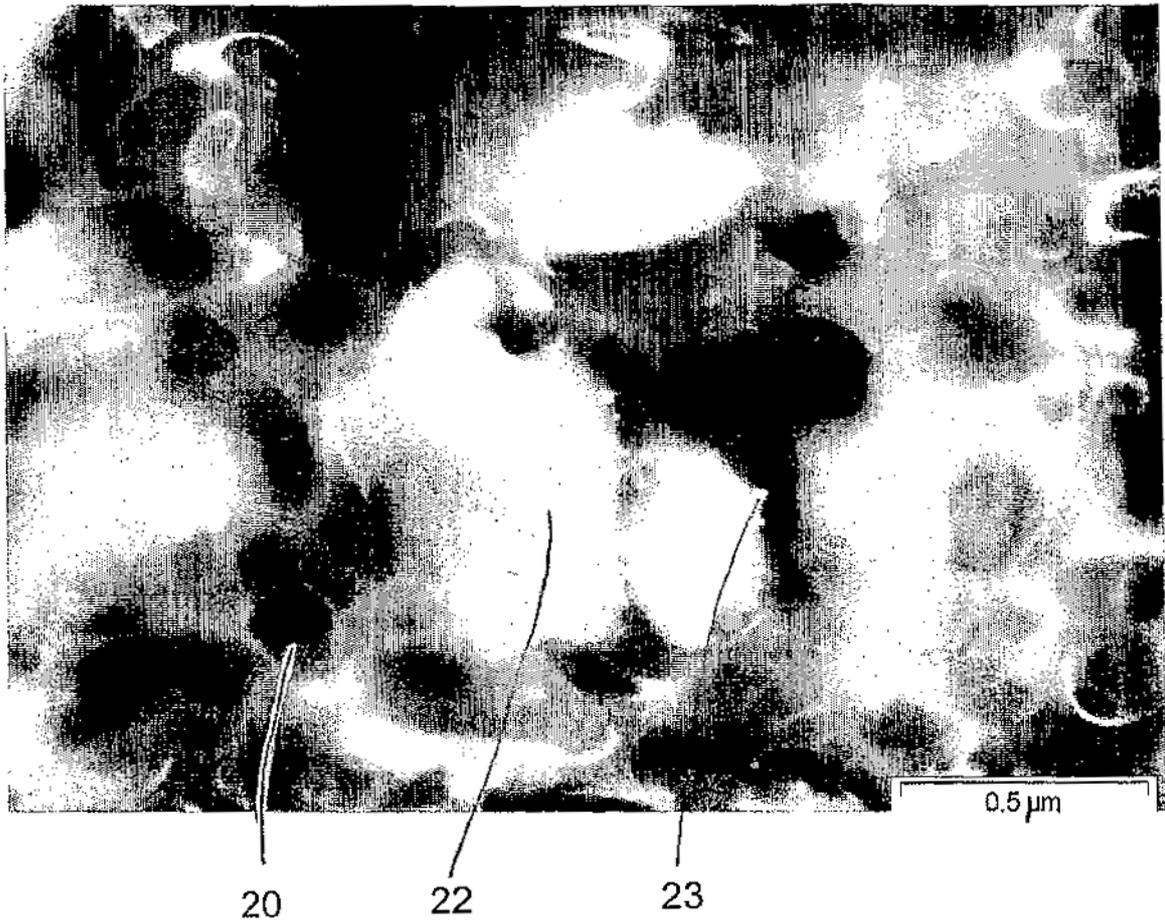


Fig. 6