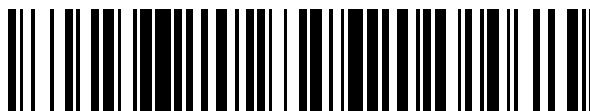


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 212**

51 Int. Cl.:

**B01D 71/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2009 PCT/US2009/040732**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2009 WO09129354**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2009 E 09732803 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2276558**

54 Título: **Membranas de ósmosis inversa de poliamida y su preparación**

30 Prioridad:

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 15.04.2008 US 45237  | 12.12.2008 US 122351 |
| 15.04.2008 US 45262  | 13.12.2008 US 122357 |
| 12.12.2008 US 122345 | 12.12.2008 US 122354 |
| 15.04.2008 US 45247  | 12.12.2008 US 122352 |
| 15.04.2008 US 45252  | 15.04.2008 US 45234  |
| 13.12.2008 US 122358 | 12.12.2008 US 122346 |
| 13.08.2008 US 88666  | 13.10.2008 US 104905 |
| 12.12.2008 US 122342 | 12.12.2008 US 122347 |
| 27.03.2009 US 164031 | 12.12.2008 US 122343 |
| 27.02.2009 US 156394 | 10.07.2008 US 79794  |
| 12.12.2008 US 122355 | 12.12.2008 US 122348 |
| 12.12.2008 US 122344 | 12.12.2008 US 122350 |
| 15.04.2008 US 45249  | 12.12.2008 US 122341 |
| 27.02.2009 US 156388 |                      |

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.10.2017**

73 Titular/es:

**NANOH2O, INC. (100.0%)**  
**570 Westwood Plaza Ste 6532, Building 114 MC**  
**722710**  
**Los Angeles, CA 90095-7227, US**

72 Inventor/es:

**KURTH, CHRISTOPHER, JAMES;**  
**KOEHLER, JEFFREY, ALAN;**  
**ZHOU, MEIJUAN;**  
**HOLMBERG, BRETT, ANDERSON y**  
**BURK, ROBERT, LEON**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 639 212 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).

**MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA DE POLIAMIDA Y SU PREPARACIÓN****DESCRIPCIÓN****5 1. Campo de la invención**

Esta invención se refiere a membranas de material compuesto de película fina o TFC incluyendo nanopartículas y/u otros aditivos, y más particularmente a tales membranas usadas para ósmosis inversa, por ejemplo para purificar agua en procedimientos para su preparación.

10

**2. Antecedentes de la invención**

Las membranas de ósmosis inversa, obtenidas mediante polimerización interfacial de un monómero en una apolar (por ejemplo, orgánica) junto con un monómero en una fase polar (por ejemplo, acuosa) sobre una membrana de soporte porosa se conocen como membranas de TFC y se usan cuando se requieren flujo y características de rechazo sustanciales, por ejemplo en la purificación de agua. Se han añadido diversos materiales a membranas de TFC para aumentar el flujo sin reducir las características de rechazo y se ha tenido éxito limitado. Tales membranas también se someten a incrustación dando como resultado un flujo reducido ya que se acumulan contaminantes, por ejemplo procedentes del agua salobre o agua de mar que va a purificarse, sobre la superficie de la capa de discriminación de la membrana de TFC.

15

El documento WO 2006/098872 A2 identifica membranas de nanomaterial compuesto y métodos de obtención y uso de las mismas. Las nanopartículas deben aumentar el flujo. Adicionalmente, el documento WO 01/78882 A2 se refiere a una membrana de material compuesto y al método para obtener la misma.

20

Se necesitan técnicas para mejorar adicionalmente el flujo a la vez que se mantienen o se mejoran las características de rechazo, que resistan los efectos de la incrustación, así como técnicas para mejorar el procesamiento comercial de tales membranas de TFC mejoradas.

**30 Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra las capas en una etapa en el procedimiento de preparación de una membrana de TFC en la que las nanopartículas 16 están presentes en la fase 14 acuosa.

35

La figura 2 es un diagrama de bloques que ilustra las capas en una etapa en el procedimiento de preparación de una membrana de TFC en la que las nanopartículas 16 están presentes en la fase 18 orgánica.

La figura 3 es un diagrama de bloques que ilustra las capas en una etapa en el procedimiento de preparación de una membrana de TFC en la que las nanopartículas 16 están presentes tanto en la fase 14 acuosa como en la fase 18 orgánica.

40

La figura 4 es un diagrama de bloques que ilustra las capas en una etapa en el procedimiento de preparación de una membrana de TFC en la que las nanopartículas 16 están presentes en la disolución 15 acuosa entre la membrana 12 de soporte porosa y la fase 14 acuosa.

45

La figura 5 es un diagrama de bloques que muestra el uso de una membrana de TFC, que tiene nanopartículas 16 en una capa 24 de discriminación, en un proceso de ósmosis inversa.

La figura 6 es un diagrama de bloques que muestra el uso de una membrana de TFC, que tiene nanopartículas 16 entre la capa 24 de discriminación y la membrana 12 de soporte porosa, en un proceso de ósmosis inversa.

50

La figura 7 es una micrografía de TEM de la capa 24 de discriminación que ilustra nanopartículas 16 en una matriz polimérica de película fina.

La figura 8 es una vista en sección transversal de la membrana 10 de RO que incluye nanopartículas 16 en la capa 24 de discriminación sobre la membrana de soporte 24.

55

La figura 9 es una vista en sección transversal de la membrana 10 de RO que incluye nanopartículas 16 en la capa 24 de discriminación sobre la membrana de soporte 24.

60

La figura 10 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO durante el procedimiento de fabricación que incluye iones metálicos solubles en la fase 14 acuosa.

La figura 11 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO durante el procedimiento de fabricación que incluye iones metálicos solubles en la fase 18 orgánica.

65

La figura 12 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO, que incluye nanopartículas e iones metálicos solubles 16 en la capa 24 de discriminación durante la ósmosis inversa.

5 La figura 13 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO durante el procedimiento de fabricación que incluye nanopartículas e iones metálicos solubles 16 en la fase 14 acuosa.

La figura 14 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO, que incluye nanopartículas e iones metálicos solubles 16 en la capa 24 de discriminación durante la ósmosis inversa.

10 La figura 15 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO durante el procedimiento de fabricación que incluye iones 17 metálicos solubles en la fase 14 acuosa liberados en su totalidad o en parte de las nanopartículas 16 en la membrana 12 de soporte porosa, o de otros portadores.

15 La figura 16 es una vista esquemática de la membrana 12 de soporte durante la fabricación en la que la disolución 13 de colada recubre al material 20 textil sobre la placa 15 de vidrio.

La figura 17 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO, que incluye iones 19 metálicos solubles y/o efecto 19 de iones metálicos solubles, en la capa 24 de discriminación durante la ósmosis inversa.

20 La figura 18 es la estructura química de TMC monohidrolizado.

La figura 19 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO durante el procedimiento de fabricación que incluye TMC 16 monohidrolizado en la fase 18 orgánica.

25 La figura 20 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO, que incluye TMC 16 monohidrolizado en la capa 24 de discriminación durante la ósmosis inversa.

La figura 21 es una 1H-RMN de TMC monohidrolizado.

30 La figura 22 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO durante el procedimiento de fabricación que incluye aditivo 16 molecular en la fase 18 orgánica.

La figura 23 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO, que incluye aditivo 16 molecular en la capa 24 de discriminación durante la ósmosis inversa.

35 La figura 24 es una vista esquemática de la membrana 10 de RO usada para purificar agua salada.

40 La figura 25 es una representación gráfica sencilla de la pérdida de flujo reducida a lo largo del tiempo como resultado de la incrustación para tres configuraciones de membrana diferentes. La figura 26 es un gráfico que relaciona el rendimiento de la membrana con pureza del TMC monohidrolizado.

### Sumario de la invención

45 En un aspecto, en el presente documento se describen técnicas mejoradas para el uso de nanopartículas en membranas de TFC que incluye el uso combinado de nanopartículas y/o nanotubos con metales alcalinotérreos, TMC monohidrolizado y/o otros aditivos moleculares en membranas híbridas de TFC de nanomaterial compuesto con características aumentadas de flujo, rechazo y antiincrustación.

50 En otro aspecto, las membranas híbridas de TFC de nanomaterial compuesto descritas en el presente documento, junto con más ventajas, concentraciones e intervalos de razones de TMC, MPD con respecto a TMC, así como el descubrimiento de puntos de desviación en las concentraciones de aditivos, tal como TMC monohidrolizado, posibilitan el diseño y la fabricación de membranas de TFC de nanomaterial compuesto obtenidas mediante ingeniería con características seleccionadas de flujo, rechazo y antiincrustación.

55 Pueden usarse algunos aditivos, particularmente los metales alcalinotérreos y el TMC monohidrolizado, para el diseño y la fabricación de membranas de TFC de flujo, rechazo y antiincrustación altos. Estas membranas también pueden usar ventajosamente las concentraciones e intervalos ventajosos de razones de TMC, MPD con respecto a TMC y puntos de desviación en las concentraciones de aditivos para proporcionar características óptimas para circunstancias particulares.

60 En el presente documento se describe un procedimiento de polimerización interfacial para preparar una membrana de RO altamente permeable, que comprende:

poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa,

65 a) una primera disolución que contiene 1,3-diaminobenceno, y

b) una segunda disolución que contiene cloruro de trimesoilo,

5 en el que al menos una de disoluciones a) y b) contiene nanopartículas bien dispersas cuando dichas disoluciones entran en contacto por primera vez, y

recuperar una membrana de RO altamente permeable.

10 Adicionalmente, en el presente documento se describe una membrana de ósmosis inversa altamente permeable producida mediante un procedimiento, que comprende:

poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa,

15 a) una primera disolución que contiene 1,3-diaminobenceno, y

b) una segunda disolución que contiene cloruro de trimesoilo,

20 en la que al menos una de las disoluciones a) y b) contiene nanopartículas bien dispersas cuando dichas disoluciones entran en contacto por primera vez, y

recuperar una membrana de RO altamente permeable,

en la que al menos el 20% del área superficial de la membrana consiste en nanopartículas.

25 Adicionalmente, en el presente documento se describe una membrana de ósmosis inversa altamente permeable, producida mediante un procedimiento de polimerización interfacial, que comprende:

poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa,

30 a) una primera disolución que contiene un monómero de poliamina y

b) una segunda disolución que contiene un monómero de haluro de acilo polifuncional,

35 en la que un compuesto aditivo molecular está presente en a) o b) o ambos durante la reacción de polimerización, y

recuperar una membrana de RO altamente permeable.

40 Adicionalmente, en el presente documento se describe un procedimiento de polimerización interfacial para preparar una membrana de RO altamente permeable, que comprende:

poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa,

45 a) una disolución acuosa que contiene metafenilendiamina (MPD), y

b) una disolución orgánica que contiene cloruro de trimesoilo (TMC) y una especie de TMC hidrolizado, y

recuperar una membrana de RO altamente permeable.

50 En el presente documento se describe una membrana de ósmosis inversa altamente permeable, producida mediante un procedimiento de polimerización interfacial, que comprende:

poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa,

55 a) una disolución acuosa que contiene metafenilendiamina (MPD), y

b) una disolución orgánica que contiene cloruro de trimesoilo (TMC) y una especie de TMC hidrolizado, y

recuperar una membrana de RO altamente permeable.

#### 60 **Descripción de tallada de las realizaciones preferidas**

Por motivos de claridad, la presente divulgación se divide en múltiples secciones, tal como sigue:

65 Sección A: Nanopartículas mejoradas para rendimiento potenciado de la membrana de TFC, que incluye:

- dispersión y dimensionamiento de nanopartículas,

- procesamiento para potenciar el rendimiento de nanopartículas en una membrana,
- selección y procesamiento de nanopartículas para liberar iones metálicos solubles,
- adición de iones metálicos solubles adicionales para mejorar el rendimiento de la membrana, y
- pruebas de membranas de nanopartículas y ejemplos.

10 Sección B: Membranas híbridas de TFC que incluyen los siguientes aditivos usados en diversas combinaciones:

1. Nanopartículas,
2. Aditivos de metales alcalinotérreos,
3. Nanotubos,
4. TMC monohidrolizado (TMCmh), y/o
5. Otros aditivos moleculares.

Sección B1: Membranas de TFC mejoradas que incluyen los siguientes aditivos usados en diversas combinaciones:

1. Nanopartículas,
2. Aditivos de metales alcalinotérreos,
3. Nanotubos,
4. TMC monohidrolizado (TMCmh), y/o
5. Otros aditivos moleculares.

Sección C. Técnicas

- c1. Concentración de TMC
- c2. Razón de TMC
- c3. Punto de desviación.

Sección D. Tablas I-XII que proporcionan la siguiente información, según sea apropiado, para cada uno de los 166 ejemplos no incluidos en las secciones A - C, anteriores.

- Concentraciones y razón de MPD y TMC,
- Aditivos de nanopartículas de la fase acuosa y orgánica,
- Aditivos moleculares de la fase acuosa y orgánica,
- Porcentaje de mejora de flujo con respecto a la membrana de control sin aditivos, y
- LMH (GFD) de flujo y% de rechazo de sal.

Sección E. Preparación y metodología de prueba para las membranas de ejemplo.

Sección A: Membranas de TFC de nanopartículas mejoradas

En referencia a la figura 1, que no está dibujada a escala por motivos de claridad de la descripción, se sintetiza una membrana 10 de ósmosis inversa (RO) usando un procedimiento de polimerización interfacial sobre una membrana 12 de soporte porosa. Se usan dos disolventes inmiscibles, de modo que un monómero en un disolvente reacciona con un monómero en el otro disolvente. Las reacciones son muy rápidas y se obtienen pesos moleculares relativamente altos.

A menudo se emplean capas 20 de material textil de refuerzo, tejidas y no tejidas, y compuestas por fibras poliméricas. En algunos casos, la capa 20 de material textil puede tener nanopartículas 22 incorporadas para

obtener resistencia mecánica añadida. La capa 20 de material textil es preferiblemente permeable al agua, plana y sin fibras sueltas que pudieran penetrar en el soporte 12 o capa 24 de discriminación de película fina. Debe ser fina para disminuir el coste y maximizar el área de la membrana, fuerte frente a la extensión, y resistente mecánicamente a la deformación a altas presiones. Al añadir nanopartículas 22 a las fibras poliméricas del material 20 textil, pueden crearse refuerzos más robustos mecánicamente que permiten que se fabriquen soportes más finos, más económicos y/o más duros.

En la figura 1, se muestra la capa 14 de fase acuosa con nanopartículas 16 dispersas en ella sobre una superficie superior de la membrana 12 de soporte, y la capa 18 de fase orgánica interacciona con la capa 14 acuosa. La superficie de contacto entre estas capas es donde se produce la polimerización.

En algunas realizaciones, pueden seleccionarse nanopartículas por su capacidad para liberar especies metálicas tales como iones alcalinotérreos o de aluminio. Tales partículas pueden dispersarse dentro de o bien la capa 14 acuosa o bien la capa 18 de fase orgánica, o ambas. También pueden estar presentes nanopartículas adicionales para afectar a las propiedades de superficie o para aumentar adicionalmente el rendimiento, por ejemplo para mejorar la resistencia a la incrustación. Las nanopartículas 22 pueden ser iguales o diferentes de las nanopartículas 16. Los iones 16 metálicos pueden disolverse dentro de o bien la capa 14 acuosa, tal como se muestra en la figura 10, o bien la capa 18 de fase orgánica, tal como se muestra en la figura 11, o en ambas capas. Los iones 16 metálicos pueden disolverse dentro de la capa 14 acuosa, tal como se muestra en la figura 13.

En la figura 15, las nanopartículas 16 seleccionadas para liberar especies metálicas solubles para introducir iones 17 metálicos en la capa 14 acuosa, pueden dispersarse durante la fabricación dentro de o sobre la membrana 12 de soporte porosa. Las nanopartículas 16 también pueden introducirse en la capa 14 acuosa o la capa 18 de fase orgánica o en ambas para introducir iones 17 metálicos adicionales en la capa 14 acuosa durante la fabricación. También pueden estar presentes nanopartículas 17 adicionales para afectar a las propiedades de superficie o para aumentar adicionalmente el rendimiento de la membrana 10. En algunas realizaciones del procedimiento de polimerización interfacial al menos una de las disoluciones a) y b) contiene nanopartículas que liberan al menos 1 ppm de una especie metálica soluble por el 5% (p/p) de nanopartículas, basado en el peso de la mezcla, y en el que dichas nanopartículas se han procesado para maximizar la cantidad de dicha especie metálica soluble que contribuyen a la polimerización interfacial de la mezcla.

Pueden fabricarse membranas de RO en las que las nanopartículas están incluidas en la membrana de soporte porosa para liberar iones metálicos solubles para el procedimiento de polimerización interfacial y/o para mejorar la disminución del caudal de flujo, quizá resistiendo a la compactación de las membranas de soporte durante la ósmosis inversa. Las nanopartículas pueden seleccionarse basándose en su capacidad para liberar 1 ppm o más de especie metálica soluble en el agua contenida en la membrana de soporte. Puede ser ventajoso almacenar la membrana de soporte, por ejemplo durante hasta una hora, antes de la polimerización interfacial sobre la membrana de soporte entre las disoluciones de fase acuosa y orgánica. También puede ser ventajoso formar la capa de discriminación poniendo en contacto la disolución de fase acuosa con la disolución de fase orgánica sobre la membrana de soporte durante al menos 10 segundos, preferiblemente 2 minutos y más preferiblemente 5 minutos una vez que se aplica la disolución de fase orgánica.

Haciendo referencia ahora a la figura 16, la disolución 13 de colada sobre el material 20 textil se convierte en la membrana 12 de soporte, tras el procesamiento. La membrana 12 normalmente es una membrana de soporte microporosa polimérica que a su vez a menudo está soportada por materiales textiles tejidos o no tejidos, tales como el material 20 textil, para resistencia mecánica. Las membranas 12 de soporte tienen normalmente 25-250 micrómetros de grosor y se ha encontrado que tienen los poros más pequeños ubicados muy cerca de la superficie superior. La porosidad en la superficie a menudo es baja, por ejemplo desde el 5-15%, del área superficial total.

Las nanopartículas 16 pueden incorporarse en la membrana 12 de soporte incluyendo las nanopartículas 16 con la disolución 13 de colada usada para preparar la membrana 12 de soporte, o incluyendo las nanopartículas 16 dentro del no disolvente, por ejemplo, agua DI, usado para inducir la inversión de fases durante la fabricación de la membrana 12 de soporte.

Haciendo referencia ahora a la figura 17, además de proporcionar iones 17 metálicos a la fase 14 acuosa, la adición de nanopartículas 16 a la membrana 12 de soporte también puede servir para aumentar o mantener el flujo, o al menos para reducir la disminución a lo largo del tiempo del flujo, de agua 28 purificada a través de la membrana 10 a partir de la ósmosis inversa de agua 26 salada. Durante la ósmosis inversa, se sabe que la aplicación de presiones hidrostáticas a través del agua 26 salada a membranas de material compuesto de película fina (TFC) convencionales produce una reducción de la permeabilidad de la membrana, debido probablemente a la compactación de la membrana 12 de soporte. Cuando una membrana polimérica se somete a presión, los polímeros se reorganizan ligeramente y se cambia la estructura, dando como resultado una porosidad disminuida, una resistencia de la membrana aumentada, y finalmente un flujo disminuido. A medida que aumenta la presión aplicada, también lo hace el grado de compactación física. Generalmente, la disminución de flujo de las membranas de TFC en la desalinización del agua salobre es de aproximadamente el 15-25% y en la desalinización del agua de mar es

- de hasta el 30-40% debido a la compactación. El problema de compactación en las membranas de ósmosis inversa (RO) de material compuesto de película fina (TFC) de poliamida surge probablemente debido principalmente a la compactación de la membrana 12 de la capa de soporte de polisulfona porosa gruesa. Por tanto, el uso de nanopartículas 16 en la membrana 12 de soporte porosa también puede reducir la disminución del caudal de flujo a lo largo del tiempo quizá resistiendo a o limitando la compactación de la membrana 12 de soporte.
- Mediante la dispersión de nanopartículas 16 de liberación de iones metálicos en la membrana 12 de soporte para liberar iones 17 metálicos la disolución 14 acuosa antes de o durante la polimerización interfacial, a menudo se observa un flujo aumentado en la membrana 10 de RO resultante. Las nanopartículas en disolución en la disolución 14 acuosa o la disolución 18 orgánica pueden liberar iones 17 metálicos antes de la polimerización. Se cree que los iones 17 metálicos disueltos afectan a la reacción de polimerización y en última instancia a la estructura de la membrana lo que conduce a rendimiento mejorado. Se cree que los iones 17 metálicos disueltos pueden servir como molde para guiar la polimerización dejando espacios o canales para el transporte de agua aumentado.
- Durante la fabricación, la membrana 12 de soporte porosa que incluye nanopartículas 16 dispersas en ella, y/o sobre la superficie de la misma, puede sumergirse en una disolución acuosa, tal como la fase 14 acuosa, que contiene un primer reactante (por ejemplo, monómero de "MPD" o 1,3-diaminobenceno) para liberar iones 17 metálicos solubles en ella. La membrana 12 de soporte puede ponerse entonces en contacto con una disolución orgánica, tal como la fase 18 orgánica, que contiene un segundo reactante (por ejemplo, iniciador de cloruro de trimesoilo o "TMC"). Normalmente, el líquido orgánico o apolar es inmisible con el líquido polar o acuoso, de modo que la reacción se produce en la superficie de contacto entre las dos disoluciones, por ejemplo, entre las fases 14, 18 acuosa y orgánica para formar una capa polimérica densa sobre la superficie de la membrana 12 de soporte.
- Las nanopartículas 16 adecuadas para su dispersión en la membrana 12 de soporte tal como se describió anteriormente, incluyen las seleccionadas por su capacidad para liberar metales alcalinotérreos, u otras especies metálicas, en la fase orgánica 14 durante la reacción de polimerización interfacial, especialmente cuando las nanopartículas 16 se procesan para potenciar la solubilidad de los iones metálicos tales como los metales 17 alcalinotérreos.
- Las membranas 12 de soporte porosas normalmente se mantienen húmedas hasta su uso. Las nanopartículas 16 pueden seleccionarse para liberar iones 17 metálicos que pueden entrar en el agua o en otro disolvente contenido dentro de o sobre la membrana 12 de soporte. La cantidad de iones 17 metálicos disponibles para la polimerización interfacial de la fase 14 acuosa y la fase 18 orgánica puede aumentarse en algunos casos almacenando la membrana 12 de soporte, por ejemplo en forma de rollo, durante un periodo de tiempo adecuado como al menos una hora antes de la fabricación de la membrana 10 de RO.
- Puede ser importante dejar un tiempo suficiente para que los iones 17 metálicos difundan desde la membrana 12 de soporte al interior de la fase 14 acuosa antes de o durante la polimerización interfacial. Actualmente se cree que es adecuado un tiempo de entre 2 segundos y 5 minutos, y preferiblemente entre 10 segundos y 2 minutos para tal difusión, de modo que los iones 17 metálicos procedentes de las nanopartículas 16 afectan a la formación de la capa 24 de discriminación y mejoran el rendimiento de la membrana de RO por ejemplo aumentando el flujo de agua a su través para la misma presión aplicada.
- Puede ser ventajoso procesar previamente las nanopartículas 16 usando energía sónica desde una sonda sónica o baño sónico antes de la incorporación de las mismas en la membrana 12 de soporte y/o sonicar adicionalmente o bien la fase 14 acuosa, fase 18 orgánica o bien ambas justo antes o durante la polimerización interfacial. El procesamiento mediante sonicación de las nanopartículas 16 puede incluir sumergir una sonda sónica directamente en la disolución 13 de colada a partir de la cual se forma la membrana 12 o en las fase 14 y/o 18 acuosas y/o colocando disoluciones con nanopartículas 16 en un recipiente y sumergiendo el recipiente en un baño sónico. Las disoluciones se someten a energía sónica suficiente desde 10 hasta 60 minutos para ayudar en la liberación de las especies metálicas, tal como iones 17 de metales alcalinotérreos, en la disolución. Tras la sonicación, la disolución contiene especies metálicas adicionales. El tiempo de sonicación adicional puede liberar especies metálicas adicionales hasta cierto equilibrio límite.
- El procesamiento de las nanopartículas 16 seleccionadas también puede llevarse a cabo usando fuerzas de corte, cavitación e impacto generadas por de 1 a 60 minutos en un Microfluidizer (una marca comercial de Microfluidics Corp.). Tras el procesamiento, la disolución contiene especies metálicas adicionales que se disolvieron a partir de las nanopartículas 16.
- El procesamiento de las nanopartículas 16 seleccionadas también pueden llevarse a cabo usando una disolución que contiene nanopartículas 16 en un recipiente con un agitador y usando una placa de agitación para impulsar el agitador en la disolución o usando alternativamente una hélice motorizada para agitar la disolución o usando alternativamente un dispositivo para remover de bandeja de laboratorio. La agitación o el removido es más eficaz para las nanopartículas que se han seleccionado por su alta solubilidad o en las fases 14, 18 o bien acuosa o bien orgánica.

El procesamiento de las nanopartículas 16 seleccionadas puede llevarse a cabo usando una disolución que contiene nanopartículas 16 en un recipiente y ajustando el pH de o bien inferior a aproximadamente 6 y más preferiblemente menos de aproximadamente 5 durante al menos 30 segundos, a un pH mayor de aproximadamente 8 y más preferiblemente mayor de aproximadamente 9 durante al menos 30 segundos. Que el pH se ajuste por encima de aproximadamente 8 o inferior a aproximadamente 6 puede depender de las características de solubilidad del tipo específico de nanopartícula 16.

El término “aditivo molecular” engloba una amplia variedad de aditivos incluyendo iones metálicos y TMCmh. En las figuras 15 - 17, las concentraciones preferidas de aditivos moleculares tales como iones metálicos son desde el 0,0001% (porcentaje en peso equivalente de 1 ppm) hasta el 5% en peso y más preferido desde el 0,05% hasta el 1% en la capa 14 acuosa. El procesamiento puede potenciar la disolución de nanopartículas, u otras técnicas para añadir aditivos moleculares para ayudar a lograr las concentraciones deseadas de aditivos 17 moleculares en disolución. En algunas realizaciones, las nanopartículas procesadas u otros portadores pueden haberse descompuesto o disuelto parcialmente usando fuerzas de cizalla, cavitación o impacto para maximizar dicha especie metálica soluble que contribuyen a la mezcla de polimerización interfacial, incluyendo un aparato Microfluidizer. Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles pueden haberse calcinado durante al menos 1 hora a 200°C o más. Los portadores procesados pueden haberse removido en la disolución acuosa en una mesa para remover durante al menos 1 minuto. Los portadores pueden haberse procesado someténdolos a energía sónica en un recipiente que tiene una sonda sónica dentro de una disolución, siendo dicha energía suficiente para aumentar la especie metálica soluble u otros aditivos moleculares a los que contribuyen los portadores procesados a la mezcla de polimerización interfacial, por ejemplo, en un recipiente suspendido en un baño sónico durante al menos 5 minutos.

Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles pueden haberse procesado en una disolución a un pH inferior a aproximadamente 6 durante al menos 30 segundos o a un pH inferior a aproximadamente 5 durante al menos 30 segundos. Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles pueden haberse procesado en una disolución a un pH mayor de aproximadamente 8 durante al menos 30 segundos o en una disolución a un pH mayor de aproximadamente 9 durante al menos 30 segundos. Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles pueden haberse procesado con calor en una disolución durante al menos 5 minutos a una temperatura de 40°C o más. Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles pueden haberse procesado con agentes quelantes en disolución para unirse a especies metálicas solubles u otros aditivos moleculares.

Las zeolitas y otros compuestos minerales inorgánicos también pueden seleccionarse adicionalmente para su uso como nanopartículas 16 para liberar aditivos 17 moleculares basándose en el grado de cristalización de las nanopartículas 16. Las partes amorfas de las nanopartículas 16 normalmente son más solubles que las partes cristalinas de la nanopartícula y el procesamiento puede aumentar la solubilidad. La cantidad de material cristalino puede determinarse a través de varias técnicas incluyendo cristalografía de rayos X.

Haciendo referencia ahora también a las figuras 2-4, las nanopartículas u otros portadores 16 insolubles pueden incluirse en la fase o capa 18 orgánica, tanto en la capa 14 acuosa como en la capa 18 orgánica, y/o también sólo en una capa entre la fase 14 acuosa y la membrana 12 de soporte, por ejemplo en la disolución 15 acuosa en comunicación de líquidos tanto con la capa 14 acuosa como con la superficie humedecida con agua de la membrana 12 de soporte. Las nanopartículas u otros portadores 16 relativamente insolubles pueden estar de hecho en la superficie humedecida con agua de la membrana 12 de soporte ya esté incluida o no en la capa 14 acuosa o la capa 18 orgánica.

La membrana 12 de soporte normalmente es una membrana de soporte microporosa polimérica, que a su vez a menudo está soportada por materiales textiles tejidos o no tejidos, tales como el material 20 textil, para resistencia mecánica. La membrana 12 de soporte puede estar compuesta convencionalmente por polisulfona u otra membranas porosas adecuadas, tales como polietersulfona, poli(etersulfona-cetona), poli(éter-etil-cetona), poli(ftalazinona-etersulfona-cetona), poliacrilonitrilo, polipropileno, acetato de celulosa, diacetato de celulosa o triacetato de celulosa. Estas membranas 12 de soporte microporosas tienen normalmente 25-250 micrómetros de grosor y pueden tener los poros más pequeños ubicados muy cerca de la superficie superior. La porosidad en la superficie puede ser baja, por ejemplo desde el 5-15% del área superficial total.

La preparación de la membrana 12 de soporte puede comenzar con la adición de disolvente de N-metilpirrolidona (NMP) (Acros Organics, EE.UU.) a un polímero de polisulfona (M,-26.000 de Aldrich, EE.UU.) en forma de perla transparente en botellas de vidrio herméticas. Alternativamente, puede usarse dimetilformamida (DMF) como disolvente. Las nanopartículas 16 pueden dispersarse en la NMP antes de su adición al polímero de polisulfona. La disolución puede agitarse entonces durante varias horas hasta que se logra la disolución completa, formando la disolución 13 de colada o dopado. Entonces, la disolución 13 de colada puede colarse o extenderse sobre el material 20 textil no tejido unido a la placa 15 de vidrio a través un filo de cuchillo. La placa 15 de vidrio puede sumergirse inmediatamente entonces en agua desmineralizada, que preferiblemente se había mantenido a la temperatura deseada. Inmediatamente comienza la inversión de fases y tras varios minutos, el material 20 textil de soporte no tejido que soporta la membrana 12 de polisulfona puede separarse de la placa 15 de vidrio. Entonces se lava minuciosamente la membrana 12 con agua desionizada y se almacena en condiciones frías hasta que se usa.



En un procedimiento de recubrimiento continuo no se requeriría la placa 15 de vidrio.

Las nanopartículas tales como zeolitas, particularmente LTA, pueden añadirse a la membrana 12 de soporte durante el procesamiento para mejorar el flujo para ósmosis inversa, quizá mejorando la porosidad por ejemplo, en la superficie de la membrana 12 de soporte y/o haciendo que la membrana 12 sea más resistente a la compactación.

En algunas circunstancias, las nanopartículas u otros portadores 16 relativamente insolubles pueden añadirse a la fase 14 acuosa para mejorar las características de la membrana de RO tal como el flujo sin reducir el rechazo tanto como añadir las nanopartículas 16 a la fase 18 orgánica. Las nanopartículas u otros portadores 16 relativamente insolubles pueden incluirse de manera similar en una capa entre la membrana 12 de soporte y la capa 24 de discriminación tal como se muestra a continuación en la figura 6. En realizaciones preferidas, el rechazo es al menos del 99,5% y el flujo es de al menos 51, 59,5 ó 68 l/m<sup>2</sup>/h (30, 35 ó 40 GFD).

Las nanopartículas u otros portadores 16 relativamente insolubles pueden incluir especies metálicas tales como oro, plata, cobre, cinc, titanio, hierro, aluminio, zirconio, indio, estaño, magnesio o calcio, o una aleación de los mismos o un óxido de los mismos o una mezcla de los mismos. También pueden ser una especie no metálica tal como Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, BN, B<sub>4</sub>C o TiC o una aleación de los mismos o una mezcla de los mismos. Pueden ser una especie a base de carbono tal como grafito, vidrio de carbono una agrupación de carbono de al menos C<sub>2</sub>, buckminsterfullereno, un fullereno superior, un nanotubo de carbono, una nanopartícula de carbono o una mezcla de los mismos.

Las zeolitas adecuadas para su uso como nanopartículas 16 incluyen LTA, RHO, PAU y KFI. Tales zeolitas sintéticas tienen diferentes razones de Si/Al y presentan hidrofiliidad y carga características diferentes y por tanto pueden seleccionarse para membranas 10 de RO en diferentes circunstancias. Las nanopartículas 16 también pueden incluir precursores de zeolita o aluminosilicatos amorfos.

Las zeolitas pueden ser aluminosilicatos cristalinos con estructuras de soporte abiertas, completamente reticuladas compuestas por tetraedros de SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> que comparten esquinas. Una fórmula empírica representativa de una zeolita es M<sub>2/n</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xSiO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O donde M representa el catión intercambiable de valencia n. M es generalmente un ión del grupo I ó II, aunque otros cationes metálicos, no metálicos y orgánicos también pueden equilibrar la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura. La estructura de soporte puede contener jaulas y canales interconectados de tamaño diferenciado, que pueden estar ocupados por agua. Además de Si<sup>4+</sup> y Al<sup>3+</sup>, también pueden estar presentes otros elementos en la estructura de soporte zeolítica. No es necesario que sean isoelectrónicos con Si<sup>4+</sup> o Al<sup>3+</sup>, pero pueden ocupar sitios de la estructura de soporte. Las zeolitas de aluminosilicato normalmente presentan una carga de estructura de soporte negativa neta, pero otras estructuras de soporte de tamiz molecular pueden ser eléctricamente neutras.

Se prefieren las zeolitas de aluminosilicato con una razón de Si:Al de menos de 1.5:1. Otros minerales preferidos incluyen aluminita, alunita, alumbre de amoniaco, anauxita, apjohnita, basaluminita, batavita, bauxita, beidelita, boehmita, cadwaladerita, cardenita, chalcoalumita, chiolita, cloraluminita, criolita, dawsonita, diáspora, dickita, gearksutita, gibbsita, haloisita, hidrobasaluminita, hidrocalumita, hidrotalcita, ilita, calinita, caolinita, melita, montmorillonita, natroalunita, nontronita, pachnolita, prehnita, prosopita, ralstonita, ransomita, saponita, tomsenolita, weberita, woodhouseíta y cincaluminita.

Las zeolitas y otros compuestos minerales inorgánicos también pueden seleccionarse adicionalmente basándose en el grado de cristalización. Las partes amorfas de la nanopartícula normalmente son más solubles que las partes cristalinas de la nanopartícula y el procesamiento puede aumentar la solubilidad. La cantidad de material cristalino puede determinarse a través de varias técnicas incluyendo cristalografía de rayos X. Las nanopartículas pueden tener una estructura con más del 0,5%, el 1% o el 5% de material amorfo en masa dentro de la partícula y pueden tener una superficie que contiene al menos el 40% de átomos de aluminio o átomos de oxígeno unidos directamente a átomos de aluminio.

Los minerales que tienen estructuras de soporte de tipo jaula similares a las zeolitas o que tienen propiedades similares y/o que están asociados con zeolitas incluyen los fosfatos: kehoeita, pahasapaita y tiptopita; y los silicatos: hsianghualita, lovdarita, viseita, parteita, prehnita, rogianita, apofilita, girolita, maricopaíta, okenita, tacharanita y tobermorita. Por tanto, los minerales similares a las zeolitas también pueden ser tamices moleculares basados en AlPO<sub>4</sub>. Estos aluminofosfatos, silicoaluminio-fosfatos, metaloaluminofosfatos y metalosilicoaluminofosfatos se denominan AlPO<sub>4-n</sub>, SAPO<sub>n</sub>, MeAPO<sub>n</sub> y MeAPSO<sub>n</sub>, respectivamente, donde n es un número entero que indica el tipo de estructura. Los tamices moleculares de AlPO<sub>4</sub> pueden tener la estructura de las zeolitas conocidas u otras estructuras. Cuando se incorpora Si en una estructura de soporte de AlPO<sub>4-n</sub>, el producto puede conocerse como SAPO. Los tamices de MeAPO o MeAPSO pueden formarse mediante la incorporación de un átomo de metal (Me) en una estructura de soporte de AlPO<sub>4-n</sub> o SAPO. Estos átomos de metal incluyen Li, Be, Mg, Co, Fe, Mn, Zn, B, Ga, Fe, Ge, Ti y As.

La mayoría de los AlPO<sub>4-n</sub> sustituidos tienen la misma estructura que AlPO<sub>4-n</sub>, pero sólo se encuentran varias estructuras nuevas en materiales de SAPO, MeAPO y MeAPSO. Sus estructuras de soporte normalmente portan una carga eléctrica.

Las nanopartículas distintas de zeolita y/u otros portadores relativamente insolubles pueden seleccionarse de una lista de compuestos minerales inorgánicos que tienen un producto de solubilidad de manera que pueden lograrse concentraciones preferidas de aditivos moleculares disueltos. Para muchos compuestos, estos productos de solubilidad ( $K_{sp}$ ) se conocen bien. Para compuestos en los que no se conocen experimentalmente, también pueden seleccionarse portadores de liberación de aditivo molecular u otros portadores relativamente insolubles por su contraíón. En tales casos, los compuestos pueden seleccionarse basándose en presencia de contraiones de sulfato, hidróxido u óxido. La solubilidad de estas nanopartículas distintas de zeolita u otros portadores relativamente insolubles puede potenciarse usando procesamiento.

El tamaño de partícula a menudo se describe en lo que se refiere al diámetro hidrodinámico promedio, suponiendo una forma esférica de las partículas u otros portadores relativamente insolubles. Las nanopartículas u otros portadores 16 relativamente insolubles seleccionados pueden tener un diámetro hidrodinámico promedio de desde aproximadamente 0,1 nm hasta aproximadamente 1000 nm, desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 1000 nm, desde aproximadamente 20 nm hasta aproximadamente 1000 nm, desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 1000 nm, desde aproximadamente 0,11 nm hasta aproximadamente 500 nm, desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 500 nm, desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 250 nm, desde aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 300 nm, o desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 500 nm.

Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles adecuados a menudo están dispersos en una disolución compatible con el disolvente acuoso o polar que se usará durante la polimerización interfacial. (En muchos casos, puede usarse agua tanto como disolvente de dispersión como disolvente acuoso para su uso durante la reacción). Esta dispersión incluye en gran parte nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles aislados e individuales. Los métodos adecuados para dispersión incluyen agitación, ultrasonificación, removido, uso de tensioactivos o codisolventes, uso de Microfluidizer™ (una marca comercial de Microfluidics Corp.) material o materiales similares, uso de mortero y mano de almirez, uso de molino de bolas o molino de jarro. En muchos casos, algunas de las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles pueden asociarse todavía con otras nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles. Estos agregados pueden dejarse en disolución, o retirarse mediante una técnica adecuada.

Mediante la dispersión de las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles en el disolvente acuoso o polar usado durante la polimerización interfacial, pueden obtenerse membranas de TFC que incluyen nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles que tienen rendimiento mejorado. En particular, a menudo se observa un flujo aumentado con membranas de TFC preparadas con disoluciones que contienen nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles bien dispersos. La inclusión de nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles adecuados (por ejemplo, que tienen tamaño, forma, porosidad y/o química de superficie optimizados) en la disolución acuosa o disolución orgánica, seguido por preparaciones técnicas apropiadas, puede conducir a disoluciones bien dispersas de nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles. Como resultado de usar tales disoluciones bien dispersas pueden prepararse películas de otros portadores relativamente insolubles con un alto número de nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles incorporados en la membrana final.

En una dispersión de este tipo, las nanopartículas u otros portadores 16 relativamente insolubles pueden existir o bien en especies aisladas o individuales o bien como elementos estructurales incorporados en estructuras agregadas mayores. Estas estructuras pueden ser bastante estables y sin cambios tales como las formadas durante la síntesis (por ejemplo durante las calcinaciones de zeolitas) o pueden ser estructuras transitorias que surgen de la termodinámica de los portadores y la disolución. Las disoluciones bien dispersas, es decir disoluciones en las que las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles están bien dispersos, contienen principalmente nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles aislados e individuales en lugar de agregados de tales partículas. En particular, puede ser preferible usar una disolución que contiene nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles principalmente aislados e individuales y muy pocas estructuras más grandes tales como agregados. De esta manera, puede incorporarse el mayor número de nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles aislados dentro de la membrana final y/o servir para optimizar la estructura de la membrana.

Pueden lograrse disoluciones en las que las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles están bien dispersos, sin agregados sustanciales, mediante el uso por ejemplo de nanopartículas de zeolita LTA en el disolvente 14 acuoso o polar que se usará durante la polimerización interfacial. (En muchos casos, se usa agua tanto como disolvente de dispersión como disolvente acuoso para su uso durante la reacción). Esta dispersión en gran parte tiene nanopartículas aisladas e individuales. Esta disolución particular está bien dispersa debido a la superficie hidrófila de LTA y a su interacción fuerte con el agua, y su pequeño tamaño de menos de 1 micrómetro. Los métodos adecuados para producir la dispersión deseada incluyen agitación, ultrasonificación, removido, uso de tensioactivos o codisolventes, uso de un material de tipo Microfluidizer™, uso de mortero y mano de almirez, uso de un molino de bolas o un molino de jarro. En particular, la ultrasonificación de alta intensidad o el Microfluidizer utilizado durante un periodo de tiempo suficiente da como resultado disoluciones bien dispersas.

Haciendo referencia ahora a las figuras 1 - 4, la fase 14 acuosa usada durante la polimerización interfacial también

puede incluir uno de los reactantes, nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles, y adyuvantes de procesamiento tales como tensioactivos, agentes de secado, catalizadores, correactantes, codisolventes, etc.

5 Generalmente, la matriz polimérica que forma la capa 24 de discriminación puede prepararse mediante la reacción de dos o más monómeros. El primer monómero puede ser un monómero dinucleófilo o polinucleófilo y el segundo monómero puede ser un monómero dielectrófilo o polielectrófilo. Es decir, cada monómero puede tener dos o más grupos reactivos (por ejemplo, nucleófilos o electrófilos). Tanto los nucleófilos como los electrófilos se conocen bien en la técnica, y un experto en la técnica puede seleccionar monómeros adecuados para este uso. Los monómeros primero y segundo también pueden elegirse para que puedan someterse a una reacción de polimerización interfacial para formar una matriz polimérica (es decir, una red polimérica tridimensional) cuando se llevan en contacto. Los monómeros primero y segundo también pueden elegirse para que puedan someterse a una reacción de polimerización cuando se llevan en contacto para formar un producto polimérico que puede reticularse posteriormente, por ejemplo, mediante la exposición a calor, radiación de luz o un agente de reticulación químico.

15 El primer monómero puede seleccionarse para que sea soluble en un líquido polar, preferiblemente agua, para formar una mezcla polar. Generalmente, el monómero nucleófilo difuncional o polifuncional puede tener grupos amino primarios o secundarios y puede ser aromático (por ejemplo, un diaminobenceno, un triaminobenceno, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililendiamina) o alifático (por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, piperazina y tris(2-diaminoetil)amina). Aún en un ejemplo adicional, el líquido polar y el primer monómero pueden ser el mismo compuesto; es decir, el primer monómero puede proporcionarse y no disolverse en un líquido polar separado.

25 Los ejemplos de especies de amina adecuadas incluyen aminas aromáticas que tienen dos o tres grupos amino, por ejemplo m-fenilendiamina, y aminas alifáticas secundarias que tienen dos grupos amino, por ejemplo piperazina. La amina puede aplicarse normalmente al soporte microporoso como una disolución en un líquido polar, por ejemplo agua. La mezcla polar resultante normalmente incluye desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 6 por ciento en peso, de amina. Una vez recubierta sobre un soporte poroso, la mezcla polar en exceso puede retirarse opcionalmente. No es necesario que la mezcla polar sea acuosa, pero el líquido polar debe ser inmiscible con el líquido apolar. Aunque el agua es un disolvente preferido, pueden utilizarse disolventes polares no acuosos, tales como acetonitrilo y dimetilformamida (DMF).

35 La mezcla polar puede aplicarse normalmente a la membrana 12 de soporte microporosa mediante sumergido, inmersión, recubrimiento u otras técnicas bien conocidas. Una vez recubierta sobre la membrana 12 de soporte porosa, la mezcla polar en exceso puede retirarse opcionalmente por evaporación, drenaje, cuchilla de aire, escobilla de limpiaparabrisas de caucho, rodillo de presión, esponja u otros dispositivos o procedimientos.

40 La fase 18 orgánica usada durante la polimerización interfacial también puede incluir uno de los reactantes, nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles, y adyuvantes de procesamiento tales como catalizadores, correactantes, codisolventes, etc.

45 Un segundo monómero puede seleccionarse para que sea miscible con el líquido apolar (orgánico) formando una mezcla apolar, aunque para monómeros que tienen presión de vapor suficiente, el monómero puede suministrarse a partir de una fase de vapor. El segundo monómero también puede seleccionarse opcionalmente para que sea inmiscible con un líquido polar. Normalmente, el segundo monómero puede ser un monómero dielectrófilo o polielectrófilo. El monómero electrófilo puede ser de naturaleza aromática y puede contener dos o más, por ejemplo tres, grupos electrófilos por molécula. El segundo monómero puede ser un haluro de trimesoilo. Para el caso de los monómeros electrófilos de haluro de acilo, los cloruros de acilo generalmente son más adecuados que los bromuros o yoduros correspondientes debido al coste relativamente menor y a la mayor disponibilidad.

50 Los haluros de acilo polifuncionales adecuados incluyen cloruro de trimesoilo (TMC), cloruro de ácido trimetílico, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo y compuestos o combinaciones similares de haluros de acilo adecuados. Como ejemplo adicional, el segundo monómero puede ser un haluro de ftaloilo.

55 El haluro de acilo polifuncional puede disolverse en el líquido orgánico apolar en un intervalo de, por ejemplo, desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 10,0 por ciento en peso o desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 3 por ciento en peso. Los líquidos apolares adecuados pueden disolver los monómeros electrófilos (por ejemplo, haluros de acilo polifuncionales) y que son inmiscibles con un líquido polar (por ejemplo, agua). En particular, los líquidos apolares adecuados pueden incluir los que no suponen una amenaza para la capa de ozono y todavía son suficientemente seguros en lo que se refiere a sus puntos de inflamación e inflamabilidad para someterse a procesamiento de rutina sin tener que adoptar precauciones extremas. Estos incluyen hidrocarburos C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub> e hidrocarburos de punto de ebullición superior, es decir, aquellos con puntos de ebullición mayores de aproximadamente 90°C, tales como hidrocarburos C<sub>8</sub> - C<sub>24</sub> y mezclas de los mismos, que tienen puntos de inflamación más adecuados que sus homólogos C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub>, pero son menos volátiles. La mezcla apolar puede aplicarse normalmente a la membrana 12 de soporte microporosa mediante sumergido, inmersión, recubrimiento u

otras técnicas bien conocidas.

En una realización, se recubre con el monómero de haluro de acilo polifuncional (también denominado haluro de ácido) la membrana 12 de soporte, normalmente a partir de la disolución 18 de fase orgánica. Normalmente en primer lugar se recubre con la disolución 14 de amina el soporte 12 poroso seguido por la disolución 18 de haluro de acilo. Los monómeros pueden reaccionar cuando entran en contacto, polimerizándose de ese modo para producir una capa 24 de discriminación de película de matriz polimérica (por ejemplo, de poliamida) en la superficie superior de la estructura 12 de soporte. Aunque puede aplicarse una o ambas de las capas de haluro de acilo y amina polifuncionales al soporte 12 poroso a partir de una disolución, tal como las disoluciones 14 y 18 acuosa y polar, alternativamente pueden aplicarse mediante otros medios tales como mediante deposición en fase de vapor o calor.

En otra realización, mediante la disolución de aditivos 16 moleculares en el disolvente 14 acuoso o polar y/o la capa 18 de fase orgánica (o en ambos) usados durante la polimerización interfacial antes de ponerse en contacto entre sí, se observa a menudo el flujo aumentado a través de la membrana 10 durante la ósmosis inversa sin afectar sustancialmente al rechazo de sal.

Las especies metálicas alcalinotérreas u otros aditivos 16 moleculares incluyen sales o compuestos que pueden disolverse en cierto grado o bien en la capa 14 de fase acuosa o bien en la capa 18 de fase orgánica o en ambas. Pueden usarse diferentes especies para la capa 14 de fase acuosa y la capa 18 de fase orgánica. En muchas realizaciones, el beta-dicetonato puede ser un acetoacetato. Las especies preferidas en la fase orgánica para las especies de aluminio incluyen  $Al(acac)_3$ , en el que (acac) es acetato de acetilo, un ligando bidentado. Las especies preferidas en la capa acuosa incluyen aluminato de sodio, citrato de aluminio y canforsulfonato de aluminio. Las especies preferidas para otros aditivos moleculares que incluyen metales alcalinotérreos se exponen en las tablas I-XII más adelante en el presente documento.

Las concentraciones preferidas de las especies metálicas son desde el 0,005% en peso hasta el 5% en peso en peso y más preferido desde el 0,05% en peso hasta el 1% en peso o bien en la capa 14 acuosa o bien en la capa 18 orgánica.

Cuando se usan especies moleculares en la fase 18 orgánica, puede ser beneficioso sonicar la disolución. La sonicación puede servir para dispersar mejor las especies moleculares. La sonicación también puede servir para accionar reacciones que de otro modo requerirían temperaturas superiores, catalizadores o iniciadores para que se produzcan.

En algunos casos, el rendimiento puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de un aclarado en una disolución acuosa a pH alto una vez que se forma la membrana 10 de RO. Por ejemplo, la membrana 10 puede aclararse en una disolución de carbonato de sodio. El pH es preferiblemente de desde 8-12, y el tiempo de exposición puede variar desde 10 segundos hasta 30 minutos o más. El aclarado puede ser alternativamente un aclarado con agua caliente con temperaturas de 60-98°C. El aclarado también puede incluir una especie de cloro tal como hipoclorito de sodio.

La polimerización interfacial se produce en la superficie de contacto entre la capa 14 de fase acuosa y la capa 18 de fase orgánica para formar la capa 24 de discriminación, tal como se muestra en las figuras 5, 6, 8 y 9. La capa 24 de discriminación puede ser normalmente una membrana de poliamida de material compuesto preparada recubriendo la membrana 12 de soporte porosa con un monómero de amina polifuncional, recubierta más comúnmente a partir de la disolución 14 de fase acuosa. Aunque el agua es un disolvente preferido, pueden utilizarse disolventes no acuosos, tales como acetonitrilo y dimetilformamida (DMF). Entonces puede recubrirse posteriormente con un monómero de haluro de acilo polifuncional (también denominado haluro de ácido) la membrana 12 de soporte, normalmente a partir de la disolución 18 de fase orgánica. Con la disolución 14 de amina se recubre normalmente en primer lugar el soporte 12 poroso seguido por la disolución 18 de haluro de acilo. Los monómeros pueden reaccionar cuando entran en contacto, polimerizándose de ese modo para producir una película 14 de matriz polimérica (por ejemplo, poliamida) en la superficie superior de la estructura 12 de soporte. Aunque puede aplicarse uno o ambos del haluro de acilo y la amina polifuncionales al soporte 12 poroso a partir de una disolución, tal como las disoluciones 14 y 18 acuosa y orgánica, alternativamente pueden aplicarse mediante otros medios tales como deposición en fase de vapor o calor.

En algunas realizaciones, mediante la dispersión de aditivos moleculares tal como metales alcalinotérreos y otros metales 16 en el disolvente 14 acuoso o polar y/o la capa 18 de fase orgánica usada durante la polimerización interfacial, a menudo se observa un flujo aumentado. Las nanopartículas y otros portadores relativamente insolubles en disolución pueden liberar aditivos moleculares antes de que se produzca la reacción de polimerización en la disolución 14 acuosa o la disolución 18 orgánica. Se cree que el aditivo molecular disuelto afecta a la reacción de polimerización y en última instancia a la estructura de la membrana lo que conduce al rendimiento mejorado. Se cree que el aditivo molecular disuelto puede servir como molde para guiar la polimerización dejando espacios o canales para el transporte de agua aumentado. Las nanopartículas u otros portadores relativamente insolubles adecuados para dispersión incluyen los seleccionados por su capacidad para liberar los aditivos moleculares deseados o bien en la fase orgánica o bien en la fase acuosa de una reacción de polimerización interfacial.

- 5 Puede considerarse que la constante de solubilidad es la masa de aditivo molecular en disolución (por ejemplo, aditivo 17) dividida entre la masa de nanopartículas u otro portador usada inicialmente en la misma disolución. Por ejemplo, una disolución al 5% en peso de nanopartículas que da 1 ppm de especies metálicas disueltas daría una constante de solubilidad del 0,002%, y una disolución al 1% disolución que da 1 ppm daría el 0,01%. La solubilidad de los minerales puede usarse como guía general para la solubilidad de esas mismas nanopartículas de mineral.
- 10 Sin embargo, las nanopartículas más pequeñas tienen mayor exposición de superficie por masa unitaria y las nanopartículas más pequeñas aumentan el número de moléculas de metal expuesto u otros átomos por área unitaria sobre y por encima de un efecto simple de área superficial. La mayor exposición de tales átomos o moléculas en disolución puede aumentar la solubilidad de los aditivos deseados. La presencia de contraiones tales como sulfato, hidróxido y fluoruro también puede aumentar la solubilidad.
- 15 La solubilidad del mineral puede potenciarse usando procesamiento.
- Las nanopartículas de zeolita calcinada pueden aumentar la solubilidad del aditivo porque el proceso de calcinación puede aumentar la cantidad de aditivo en los poros y por tanto disponible para el intercambio.
- 20 Las zeolitas y otros compuestos minerales inorgánicos pueden seleccionarse adicionalmente basándose en el grado de cristalización. Las partes amorfas de la nanopartícula son más solubles que las partes cristalinas de la nanopartícula. La cantidad de material cristalino puede determinarse a través de varias técnicas incluyendo cristalografía de rayos X.
- 25 Las nanopartículas distintas de zeolita pueden seleccionarse de una lista de compuestos minerales inorgánicos que tienen un producto de solubilidad de manera que pueden lograrse concentraciones preferidas de especies metálicas disueltas u otros aditivos. Para muchos compuestos, estos productos de solubilidad ( $K_{sp}$ ) se conocen bien. Para compuestos en los que no se conocen experimentalmente, también pueden seleccionarse nanopartículas de liberación de aditivo por su contraión. En este caso, los compuestos se seleccionan basándose en presencia de contraiones de sulfato, hidróxido u óxido.
- 30 Las concentraciones preferidas de los aditivos disueltos en nanopartículas son de desde el 0,0001% hasta el 5% en peso, y más preferido desde el 0,05% en peso hasta el 1% en peso o bien en la capa 14 acuosa o bien en la capa 18 orgánica.
- 35 Las nanopartículas de hidrocarburo distintas de zeolita pueden seleccionarse basándose en presencia del aditivo deseado en la ceniza de estos hidrocarburos. La presencia del aditivo en la ceniza de estos compuestos puede estar relacionada con la capacidad de estos compuestos para liberar el aditivo en disolución. Estas nanopartículas de hidrocarburo están incluidas preferiblemente en la fase 18 orgánica.
- 40 A menudo es beneficioso sonicar la disolución. La sonicación puede servir para dispersar mejor las nanopartículas. La sonicación también puede servir para accionar reacciones que de otro modo requerirían temperaturas superiores, catalizadores o iniciadores para que se produzcan.
- 45 La estructura de soporte porosa puede sumergirse en una disolución acuosa que contiene un primer reactante (por ejemplo, monómero de "MPD" o 1,3-diaminobenceno). El sustrato puede ponerse entonces en contacto con una disolución orgánica que contiene un segundo reactante (por ejemplo, monómero de cloruro de trimesoilo o "TMC"). Normalmente, el líquido orgánico o apolar es inmiscible con el líquido polar o acuoso, de modo que la reacción se produce en la superficie de contacto entre las dos disoluciones para formar una capa polimérica densa sobre la superficie de la membrana de soporte.
- 50 Las condiciones representativas para la reacción de una amina (por ejemplo, MPD) con un electrófilo (por ejemplo, TMC) para formar una membrana de material compuesto de película fina de poliamida, emplean una razón de concentración de MPD con respecto a TMC de aproximadamente 10 - 20, siendo la concentración de MPD aproximadamente del 1 al 6 por ciento en peso de la fase polar (fase 14 acuosa). La reacción de polimerización puede llevarse a cabo a temperatura ambiente en un entorno abierto, o la temperatura de o bien el líquido polar o apolar, o ambos, puede controlarse. Una vez formada, la capa polimérica densa, que se convierte en la capa 24 de discriminación, puede actuar ventajosamente como barrera para inhibir el contacto entre los reactantes y para ralentizar la reacción. Por tanto, se forma una capa densa selectiva que normalmente es muy fina y permeable al agua, pero relativamente impermeable a sólidos disueltos, dispersos o suspendidos, tales como sales que van a retirarse del agua salada o agua salobre en uso para producir agua purificada. Este tipo de membrana se describe convencionalmente como una membrana de ósmosis inversa (RO).
- 55
- 60 Una vez que se forma la capa polimérica, puede retirarse el líquido apolar mediante evaporación o retirada mecánica. A menudo es conveniente retirar el líquido apolar mediante evaporación a temperaturas elevadas, por ejemplo en un horno de secado.
- 65

En algunos casos, el rendimiento puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de una etapa de aclarado usando una disolución acuosa a pH alto una vez que se forma la membrana 10 de RO. Por ejemplo, la membrana 10 puede aclararse en una disolución de carbonato de sodio. El pH es preferiblemente de desde 8-12, y el tiempo de exposición puede variar desde 10 segundos hasta 30 minutos o más.

5 Haciendo referencia ahora a la figura 6, cuando se usa para la purificación de agua salada, puede aplicarse agua 26 salada a presión a la capa 24 de discriminación que incluye las nanopartículas 16. Entonces el agua 28 purificada pasa a través de la membrana 12 de soporte porosa y la capa 20 de material textil si está presente.

10 Haciendo referencia también ahora a la figura 9, las nanopartículas 16 también pueden estar presentes, o sólo, entre la capa 24 de discriminación y la superficie superior de la membrana 12 de soporte.

Haciendo referencia ahora a las figuras 5, 6 y 8, las nanopartículas pueden incluirse dentro de las membranas por varios motivos, por ejemplo para aumentar la permeabilidad, para alterar la química de superficie, para alterar la rugosidad o la morfología, o para permitir actividad antibacteriana y particularmente para reducir la incrustación, especialmente en presencia de otros aditivos moleculares. Para estas y otras aplicaciones, puede ser útil aumentar el número de nanopartículas dentro de la membrana 10 de RO. El porcentaje de la superficie de la membrana 10 de RO que contiene nanopartículas 16 puede medirse mediante cualquier técnica adecuada. Para las nanopartículas 16 de zeolita LTA, esta incorporación puede medirse eficazmente aislando la película fina de la capa 24 de discriminación y usando microscopía electrónica de transmisión (TEM) para medir el porcentaje de la membrana que contiene nanopartículas.

25 Usando disoluciones de nanopartículas bien dispersas, pueden prepararse membranas con más del 5% en peso, el 10% en peso o incluso el 20% en peso de incorporación de nanopartícula zeolita LTA. En algunas realizaciones, al menos el 20% del área superficial de la membrana consiste en nanopartículas.

Las propiedades de superficie de la membrana 10 de RO, tal como hidrofiliidad, carga y rugosidad, normalmente se correlacionan con la incrustación de superficie de la membrana 10 de RO. Generalmente, las membranas con superficies altamente hidrófilas, cargadas negativamente y lisas producen buen comportamiento de permeabilidad, rechazo y antiincrustación. Los atributos de superficie más importantes de las membranas de RO para promover la resistencia a la incrustación son la hidrofiliidad y la lisura. La carga de la superficie de la membrana también puede ser un factor cuando la fuerza iónica de la disolución es significativamente menor de 100 mM, porque a esta fuerza iónica o superior, las interacciones de la doble capa eléctrica son insignificantes. Puesto que muchas aplicaciones de RO implican aguas altamente salinas, no siempre puede basarse en las interacciones electrostáticas para inhibir la deposición del agente incrustante. Además, se ha demostrado que la incrustación de la membrana de material compuesto de poliamida por materia orgánica natural (NOM) normalmente está mediada por reacciones de complejación con calcio entre grupos funcionales de ácido carboxílico de las macromoléculas de NOM y grupos funcionales de ácido carboxílico colgantes sobre la superficie de la membrana.

40 Para prevenir el rayado de la superficie de la membrana o para alterar la adsorción, puede aplicarse una capa 30 polimérica hidrófila a la superficie de la membrana 10. Por ejemplo, puede aplicarse una disolución de poli(alcohol vinílico) en agua a la superficie de la membrana 10 seguido por una cura con calor.

45 En algunos casos, pueden usarse membranas, tal como la membrana 10 de RO, para desalinizar aguas que contienen materiales que tienden a acumularse sobre la superficie de la membrana, disminuyendo la permeabilidad aparente. Estos materiales pueden incluir, pero no se limitan a, materia orgánica natural, materiales inorgánicos parcialmente insolubles, tensioactivos orgánicos, cieno, material coloidal, especies microbianas incluyendo biopelículas, y materiales orgánicos o bien excretados o bien liberados de especies microbianas tales como proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, metabolitos, y similares. Esta disminución en la permeabilidad a menudo es más pequeña para las membranas de nanomaterial compuesto tal como se describe en el presente documento que para las membranas preparadas mediante las técnicas convencionales anteriores, debido a cantidades, densidad, viabilidad, grosor y/o naturaleza disminuidas del material acumulado.

55 Esta mejora en la resistencia a la incrustación está relacionada, en parte, con la hidrofiliidad aumentada de las membranas 10 de RO de nanomaterial compuesto. La hidrofiliidad aumentada de la membrana 10 de TFC puede medirse mediante el ángulo de contacto en equilibrio de la superficie de la membrana con una gota de agua destilada a una temperatura controlada. La membrana 10 de TFC pueden tener un ángulo de contacto que está reducido en 5°, 10°, 15°, 25° o más, en relación con una membrana preparada de manera similar sin nanopartículas. El ángulo de contacto en equilibrio puede ser de menos de 45°, menos de 40°, de 37°, o incluso de menos de 25°.

60 Entonces puede realizarse una etapa de procesamiento adicional para aumentar el número de nanopartículas 16 sobre la superficie de la membrana 12 de soporte. Esta etapa puede incluir usar presión o vacío para extraer la disolución a través de la membrana 10, haciendo que las nanopartículas 16 se acumulen en la superficie de la membrana 12 de soporte, o puede incluir evaporación de la disolución de amina que conduce a deposición de las nanopartículas 16 sobre la superficie de la membrana 12 de soporte. Puesto que el número final de nanopartículas 16 sobre la superficie de la membrana 10 de RO a menudo afectará al rendimiento, también es importante controlar

el grosor de recubrimiento de la evaporación de disolución y el método de concentración.

Haciendo referencia ahora también a las figuras 8 y 9, en algunas realizaciones, algunas nanopartículas 16 pueden estar ubicadas en la superficie de contacto entre la membrana 12 de soporte y la película polimérica fina de la capa 24 de discriminación, estén o no incluidas en la capa 24 de discriminación. En esta ubicación en la superficie de la membrana 12, las nanopartículas 16 pueden reducir la resistencia del flujo creando canales y trayectorias de flujo entre la capa de discriminación 12 y los poros microporosos en la superficie de la membrana 12 de soporte. Debido a la densidad relativamente baja de los poros en la superficie de la membrana 12 de soporte microporosa, la reducción de la resistencia en esta ubicación puede aumentar la permeabilidad de membrana de la membrana 10 de RO a la vez que se mantienen las características de rechazo.

En algunas realizaciones, algunas nanopartículas 16 están ubicadas dentro de la película polimérica fina de la capa 24 de discriminación. En estos casos, la polimerización interfacial puede producirse alrededor de y finalmente puede incorporar las nanopartículas 16. Esto puede conducir a trayectorias de flujo adicionales a través de las nanopartículas 16 lo que conduce a un flujo aumentado. En algunos casos, esto puede conducir a una alteración de la película polimérica adyacente a las nanopartículas 16 dentro de la capa 24 de discriminación, aumentando la capacidad de la película polimérica para permear agua y retener solutos. Este efecto sobre el polímero adyacente puede producirse en la zona hasta 10 nm, 1 micrómetro e incluso hasta 100 micrómetros desde una nanopartícula 16 particular. De este modo, pueden obtenerse aumentos espectaculares en el rendimiento mediante relativamente pocas nanopartículas 16 incorporadas.

En algunos casos, las nanopartículas 16 afectan al propio polímero antes de y durante la reacción y alteran la química y/o la morfología de la película conduciendo a propiedades mejoradas sin la incorporación de las nanopartículas 16 en la membrana 10 de RO.

En muchos casos, se ha encontrado que diámetros más pequeños de las nanopartículas 16 pueden dar rendimiento mejorado de la membrana 10 de RO de nanomaterial compuesto de película fina. Se cree que nanopartículas y micropartículas más grandes pueden conducir a zonas no soportadas del polímero de película fina, así como a rasgados en esta película fina. Estos pequeños rasgados pueden dar como resultado la fuga a través de la película y una reducción en el rechazo de soluto. El uso de nanopartículas 16 más pequeñas permite una respuesta de flujo con el menor cambio en las características de rechazo de la membrana 10 de RO.

La concentración de la nanopartícula 16 seleccionada también puede ser importante en el rendimiento de la membrana 10 de RO. En muchos casos, una concentración mayor de nanopartículas 16 conducirá a más incorporación dentro de la capa 24 de discriminación, y por tanto dará un mayor aumento en el flujo. Sin embargo por encima de una concentración suficientemente alta (por ejemplo, más del 0,2% en peso, más del 0,5% en peso, más del 1% en peso, o más del 5% en peso) hay poco o ningún beneficio añadido. En estos casos, puede haber una concentración óptima que da la mayor respuesta de flujo con una disminución insignificante en el rechazo de sal, que puede determinarse por un experto en esta técnica. En otros casos, parece que sólo son necesarias concentraciones muy pequeñas de nanopartículas 16 para potenciar el rendimiento de la membrana y cualquier aumento adicional en la concentración de nanopartículas tendrá poco o ningún efecto adicional. En estos casos, puede seleccionarse la menor cantidad (preferiblemente menos del 0,2% en peso, menos del 0,1% en peso, menos del 0,05% en peso, menos del 0,01% en peso) que da una mejora de rendimiento reproducible de la membrana 10 de RO resultante. En tales situaciones, las nanopartículas 16 a menudo están ayudando, sirviendo de molde y/o alterando la formación del propio polímero, y es la carga en la membrana polimérica final de la capa 24 de discriminación la que da el cambio de rendimiento.

Tal como se mostró anteriormente, puede ser útil obtener nanopartículas 16 de una distribución de tamaño más estrecha controlando lo que puede denominarse polidispersidad. Un medio para hacer esto es a través del uso de una centrífuga. En una centrífuga, las partículas de mayor masa tienen una velocidad de sedimentación más rápida y forman sedimento en el fondo de un recipiente, mientras que las partículas restantes permanecen en disolución. Al retirar el líquido restante o el sedimento puede obtenerse tanto un tamaño diferente como dispersidad, por ejemplo, nanopartículas que tienen un tamaño promedio más pequeño y un intervalo de tamaños más pequeño.

Otro método de mejorar la polidispersidad es a través del uso de microfluidización. La polidispersidad puede calcularse dividiendo el diámetro de partícula promedio en volumen entre el diámetro de partícula promedio en número. Una polidispersidad que se aproxima a 1 indica un intervalo de tamaños estrecho, mientras que un número mayor indica un intervalo de tamaños mayor. Las polidispersidades preferidas son de menos de 10,5, 2, 1,5, 1,25, y lo más preferiblemente, menos de 1,1. Por ejemplo, el uso de sonicación solo en una muestra de 100 nm de LTA conduce a una dispersión con una polidispersidad de 62,4, mientras que el uso de sonicación seguido por microfluidización y centrifugación conduce a una polidispersidad de 1,7. Una muestra separada de 400 nm de LTA tras sonicación y microfluidización tuvo una polidispersidad de 1,53.

Aditivos moleculares

Haciendo referencia ahora a las figuras 22 y 23, pueden disolverse aditivos 16 moleculares dentro de la capa 14 de

fase acuosa tal como se muestra en la figura 22, o en la capa 18 de fase orgánica tal como se muestra en la figura 23. Haciendo referencia ahora particularmente a la figura 24, cuando la membrana 10 de RO se usa para purificación de agua salada, puede aplicarse agua 26 salada a presión a la capa 24 de discriminación. Entonces el agua 28 purificada pasa a través de la membrana 12 de soporte porosa y la capa 20 de material textil, si está presente. Aunque sin desear restringirse a la teoría, el aditivo 16 molecular puede llegar a implicarse en la formación de la estructura del polímero que forma la capa 24 de discriminación durante la polimerización interfacial y/o puede no estar presente en la capa 24 de discriminación durante el funcionamiento de la membrana 10.

Mediante la disolución del aditivo 16 molecular en el disolvente 14 acuoso o polar y/o la capa 18 de fase orgánica (o ambos) usado durante la polimerización interfacial, a menudo se observa el flujo aumentado a través de la membrana 10 durante la ósmosis inversa sin afectar sustancialmente al rechazo de sal.

Aunque sin querer restringirse a la teoría, se cree que la membrana 10 transporta agua captando agua y proporcionando conductos para la difusión del agua. Estos conductos dentro de la membrana 10 pueden ser el resultado del volumen libre en la película polimérica y puede considerarse que están interconectados, son de tamaño atómico o constituyen vacíos mayores dentro de la película polimérica. La membrana 10 compuesta por metal u otro aditivo 16 molecular puede tener volumen libre aumentando y por tanto puede transportar agua a una velocidad más rápida que una membrana preparada sin metal u otro aditivo 16 molecular. El metal u otro aditivo 16 molecular puede ser inicialmente estable en disolución, pero puede liberarse HCl de la reacción de polimerización, puede protonarse el aditivo 16 metálico y comenzar a precipitar, y esta precipitación puede desprender calor en el lugar de la polimerización. Este calor puede afectar a la agregación de las cadenas poliméricas en formación y puede dar como resultado una estructura alterada que puede haber aumentado el volumen libre que puede captar, y hacer pasar, potencialmente más agua. La capacidad para transportar agua a través de la membrana 10 de TFC puede considerarse como un producto de difusión y la cantidad de agua dentro de la membrana 10, esta captación de agua aumentada puede dar como resultado una permeabilidad aumentada.

Un aditivo molecular puede ser un compuesto al menos parcialmente soluble que contiene un átomo central que tiene una electronegatividad de Pauling de menos de aproximadamente 2,5. Los aditivos moleculares que se han descrito previamente en algunos casos han sido relativamente ineficaces para aumentar la permeabilidad de la membrana. En general, el ligando se une a un elemento seleccionado del grupo de la tabla periódica (IUPAC). En algunas realizaciones, el metal puede ser berilio, magnesio, calcio o estroncio.

Se ha encontrado que ajustando la concentración de los reactivos usados para preparar la membrana a intervalos específicos, puede hacerse que los aditivos moleculares funcionen más eficazmente. Más específicamente, se ha encontrado que la concentración de TMC altera la eficacia de los aditivos moleculares. El uso de concentraciones de TMC superiores en del 50% al 500% con respecto a las usadas comúnmente en la industria (por ejemplo, el 0,1%) da como resultado aditivos moleculares que dan un aumento significativamente mayor en el flujo.

A la vez que se usan concentraciones mayores de TMC, también puede ser útil ajustar las concentraciones de MPD, de modo que la razón de MPD/TMC se mantiene por debajo de aproximadamente 35/1. Cuando se permite que esta razón sea demasiado alta, el rechazo de la membrana comienza a sufrir, por ejemplo las membranas 148, 156 y 164. En algunas realizaciones, la concentración de TMC en a) es del 0,2 – 0,6% (p/p), preferiblemente del 0,3 - 0,5% (p/p). En algunas realizaciones la razón de TMC con respecto a TMC monohidrolizado en b) es de desde 50:1 hasta 15:1. En algunas realizaciones, b) contiene MPD, y la razón de MPD/TMC es de desde 5 - 35 o desde 5 - 25, o desde 30 - 35.

#### B.5 Otros aditivos moleculares.

Los aditivos moleculares adecuados para el aditivo 16 incluyen compuestos que contienen un átomo central que tiene una electronegatividad de Pauling de menos de aproximadamente 2,5. Las concentraciones preferidas del complejo 16 de aditivo metálico son de desde el 0,005% hasta el 5% en peso y más preferido de desde el 0,025% hasta el 0,25% en la capa 18 orgánica. Puede ser beneficioso sonicar la disolución. La sonicación puede servir para dispersar mejor el metal en la disolución 18 orgánica. La sonicación también puede servir para accionar reacciones que de otro modo requerirían temperaturas superiores, catalizadores o iniciadores para que se produjeran. También puede ser útil aplicar codisolventes para solvatar mejor el complejo metálico. Codisolventes preferidos son aquellos que pueden formar disoluciones transparentes del complejo metálico de beta-dicetonato metal antes de la dilución. Particularmente preferidos son los disolventes aromáticos incluyendo benceno, tolueno, xileno, mesitileno o etilbenceno. Estos codisolventes se usan preferiblemente a concentración suficientemente baja como para no afectar negativamente al rendimiento de la membrana.

La resistencia mejorada a la acumulación para las membranas de TFC puede estar relacionada en parte con la hidrofiliidad aumentada de estas membranas. La hidrofiliidad aumentada puede medirse por el ángulo de contacto en equilibrio de la superficie de la membrana con una gota de agua destilada a una temperatura controlada. Las membranas preparadas con complejo 16 metálico presentes durante la polimerización pueden tener un ángulo de contacto que está reducido en 5, 15 o incluso 25 o más grados en relación con una membrana preparada de manera similar sin el complejo metálico. El ángulo de contacto en equilibrio puede ser de menos de 45°, menos de 40° o



incluso menos de 25°.

Pruebas de membrana preliminares

5 Eficacia de separación

El rendimiento de la membrana puede medirse en un aparato de prueba de celdas de lámina plana. Las pruebas pueden realizarse a un número de Reynolds de 2500, de modo que la acumulación de solutos rechazados en la superficie de la membrana conduce a una concentración no más del 10% mayor que en el producto a granel. Todas las pruebas pueden realizarse en 32.000 ppm de NaCl en agua desionizada (DI) o RO, a 25°C y 800 psi. Las membranas pueden hacerse funcionar durante 1 hora antes de que se midan las características del rendimiento (por ejemplo, flujo de agua y rechazo de sal).

15 Ángulo de contacto

Los ángulos de contacto pueden ser los del agua DI a temperatura ambiente. Las membranas pueden aclararse minuciosamente con agua, y luego permitirse que se sequen en un desecador a vacío hasta la sequedad. Las membranas 10 pueden secarse en posición vertical para impedir la redeposición de cualquier compuesto extraído que pueda afectar al ángulo de contacto. Debido a la variabilidad ocasional en las mediciones del ángulo de contacto, pueden medirse 12 ángulos, excluyéndose los ángulos altos y bajos y quedándose con los ángulos promediados.

Ejemplo A

25 Se prepararon dos disoluciones acuosas de MPD al 3,2% en peso, canforsulfonato de trietilamonio (TEACSA) al 4,5% en peso y laurilsulfato de sodio (SLS) al 0,06% en peso en agua DI, conteniendo también una de ellas el 0,1% de LTA (diámetro de 150 nm). Se sonicó la disolución con LTA durante 30 min. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC al 0,3% en peso.

30 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de polimerización interfacial (IP).

35 Entonces se vertieron 50 ml de una disolución acuosa de MPD preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó allí durante 1 minuto. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que ya no goteó más disolución de la montura.

40 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante al menos 4 minutos, punto en el cual se había evaporado la mayor parte del agua de la superficie. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 minuto.

45 Se vertió disolución orgánica (50 ml de TMC al 0,3% en peso/disolución de Isopar G) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó allí durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto.

50 Se sujetó la membrana con la placa de vidrio (cuatro esquinas), y se usó una cuchilla de aire para secar la superficie de la membrana.

| LTA (400 nm) | LMH (gfd) de flujo | Rechazo |
|--------------|--------------------|---------|
| 0%           | 32,47 (19,10)      | 99,12%  |
| 0,10%        | 57,89 (34,05)      | 97,50%  |

Ejemplo B

55 Un procedimiento de recubrimiento continuo: se añadió una dispersión acuosa de LTA (300 nm) a una disolución acuosa de composición similar a la usada en una reacción discontinua de laboratorio (MPD al 4% en peso). La turbidez final de la disolución fue de 21 unidades nefelométricas de turbidez (NTU). El resto de las disoluciones y condiciones de procesamiento permanecieron sin cambios. Este procedimiento continuo incluyó la aplicación breve de un vacío, lo que condujo a la concentración de partículas de LTA en la superficie de la membrana de soporte.

| LTA (300 nm) | LMH (gfd) de flujo | Rechazo | Ángulo de contacto |
|--------------|--------------------|---------|--------------------|
| ninguno      | 30,09 (17,7)       | 99,40%  | 50,7               |
| 21 NTU       | 45,73 (26,9)       | 98,80%  | 36,7               |

Ejemplo C

5 Se prepararon dos disoluciones acuosas de MPD al 4,0% en peso, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,2% en peso en agua DI, conteniendo también una el 0,05% en peso de LTA (diámetro de 80 nm). Se sonicó la disolución con LTA durante 30 min. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC al 0,3% en peso.

10 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de IP.

15 Se vertió una disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 minuto. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

20 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante al menos 4 minutos, punto en el cual se había evaporado la mayor parte del agua de la superficie. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 minuto.

25 Se vertió disolución orgánica (50 ml de TMC al 0,3% en peso/disolución de Isopar G) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 minutos. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto.

Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

| LTA (80 nm) | LMH (gfd) de flujo | Rechazo |
|-------------|--------------------|---------|
| 0%          | 35,19 (20,7)       | 99,50%  |
| 0,05%       | 38,25 (22,5)       | 99,62%  |

Nanopartículas que liberan metal

30 Ejemplo D

35 Se encontró que nanopartículas de zeolita LTA sin molde tenían contenido en aluminio tras someterse a fuerzas de impacto, cavitación y cizalla en un aparato Microfluidizer. La dispersión contenía aproximadamente el 39 por ciento en peso de LTA obtenida con agua doblemente destilada. Cuando se midió usando análisis de ICP, la disolución tenía un contenido en aluminio de 130,9 partes por millón (ppm). Este contenido en aluminio está relacionado probablemente con la disolución de aluminio en la dispersión acuosa basándose en los datos mostrados en el ejemplo 5. Una dispersión similar de nanopartículas de zeolita LTA con molde (5%) mostró un contenido en aluminio de 2,9 ppm.

40 Ejemplo E

45 Tal como se muestra en la tabla 1, la zeolita LTA (0,05% en peso) preparada mediante dos métodos diferentes produce dos razones de Si:Al diferentes y dos solubilidades diferentes en agua doblemente ionizada (DDI) a temperatura ambiente de aproximadamente 20 grados Celsius cuando se agita en una mesa para remover de laboratorio durante múltiples días. Aunque no se sometió a prueba tanto tiempo (tabla I) la zeolita FAU (0,05% en peso) muestra resultados que concuerdan con los datos de la zeolita LTA.

Tabla 1 - Comparación de zeolita LTA, razón de Si:Al y disolución en dispositivo para remover

| Material                | Estructura de soporte<br>Razón de Si:Al | Disolución en dispositivo para remover: meseta de partes por millón de aluminio en 500 ml de disolución en agua DDI |
|-------------------------|---|---|
| Zeolita LTA (sin molde) | 1:1                                     | 35,90*  |
| Zeolita LTA (molde)     | 1,5:1                                   | <0,1**  |
| Zeolita FAU             | ~2,5                                    | <0,1***   |

\*Promedio de datos de 77 a 160 días;  
 \*\*Promedio de datos de 1 a 84 días;  
 \*\*\* Datos de 2 días

50 Ejemplo F

Tal como se muestra en la tabla 2, las membranas preparadas a partir de nanopartículas con diferentes razones de

Si:Al tienen flujo diferente, tal como se expresa en LMH (litro/m<sup>2</sup>/h) (gfd (galones por pie cuadrado de membrana por día)). Las membranas se prepararon de la siguiente forma:

5 Se prepararon dos disoluciones acuosas de MPD al 4,0% en peso, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,2% en peso en agua DI, conteniendo también una el 0,05% en peso de nanopartículas de zeolita. Se sonicó la disolución con nanopartículas durante 30 minutos. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC al 0,3% en peso.

10 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de IP.

15 Se vertió una disolución acuosa de MPD, 50 ml, preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 min. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

20 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante al menos 4 minutos, punto en el cual se había evaporado la mayor parte del agua de la superficie. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 min.

25 Se vertió disolución orgánica (50 ml de TMC al 0,3% en peso/disolución de Isopar G) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto.

Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

Tabla 2 - Comparación del aumento del flujo de membrana con el tipo de nanopartícula

| Aumento en porcentaje del flujo sobre membranas de control obtenidas de manera similar sin nanopartículas. |   |   |
|--|---|---|
| Material   | Estructura de soporte<br>Razón de Si:Al | Flujo de membrana aumentado con nanopartículas (LMH, gfd) |
| Zeolita LTA (sin molde)  | 1:1                                     | 13%   |
| Zeolita LTA (molde)  | 1,5:1                                   | 9%  |
| Zeolita KFI  | 2,2:1                                   | 0%  |

30 En otro experimento en condiciones similares, se aumentó la concentración de zeolita hasta el 0,1% en peso y el aumento del flujo fue del 50%.

Ejemplo G:

35 En un procedimiento de recubrimiento continuo; se añadió una dispersión acuosa de LTA preparada sonicando una disolución al 5% de LTA en agua durante 5 minutos, seguido por 20 minutos de microfluidización, y agitación durante la noche, a una disolución acuosa de MPD al 4%, TEACSA al 4,5% y SLS al 0,2%. También se preparó una disolución orgánica de TMC al 0,3% en Isopar G. El procedimiento continuo siguió las mismas etapas y orden de recubrimiento, retirada y secado de disolución que se detallan en el ejemplo F.

| LTA   | LMH (gfd) de flujo | Rechazo |
|-------|--------------------|---------|
| 0%    | 30,09 (17,7)       | 99,4%   |
| 0,10% | 42,16 (24,8)       | 98,9%   |

45 Todos los datos de rendimiento, a menos que se indique otra cosa, se obtuvieron de pruebas en lámina plana en NaCl (32.000 ppm) en agua DI realizadas a 800 psi tras 1 hora de funcionamiento.

Ejemplo H: Al(acac)3 (referencia):

50 Se preparó una disolución acuosa de MPD al 4,0% en peso, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,2% en peso en agua DI. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC al 0,3% en peso y Al (acac)3 al 0,25% y se sonicó durante 60 minutos.

55 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de polimerización interfacial.

Se vertió una disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie

de la membrana con montura y se dejó durante 1 min. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

5 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante 4 minutos, punto en el cual se había evaporado la mayor parte del agua de la superficie. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 min.

10 Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos. Se preparó una segunda membrana como anteriormente, pero la disolución de Isopar no contenía Al(acac)3 por lo que la membrana pudo servir como control.

|           | flujo        | rechazo |
|-----------|--------------|---------|
| control   | 16,83 (9,9)  | 99,3%   |
| Al(acac)3 | 34,34 (20,2) | 99,7%   |

15 Ejemplo I: Al(acac)3 sometido a prueba en agua de mar del océano Pacífico (referencia):

20 Una membrana obtenida siguiendo el procedimiento de Al (acac)3 anterior pero usando Al(acac)3 a un nivel del 0,1%. Se sometió a prueba la membrana en celdas planas de agua de mar pretratada tomada del océano Pacífico.

|           | flujo        | rechazo |
|-----------|--------------|---------|
| control   | 27,03 (15,9) | 99,73%  |
| Al(acac)3 | 43,35 (25,5) | 99,35%  |

Ejemplo J: Aluminato de sodio (referencia):

25 Se preparó una disolución acuosa de MPD al 3,2% en peso y aluminato de sodio al 0,5%, en agua DI. También se preparó una disolución en hexano con TMC al 0,17% en peso.

Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de IP.

30 Se vertió disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 minuto. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

35 Se quitó la montura, entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para medir y secar la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 minuto.

40 Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto.

Se preparó una segunda membrana como anteriormente, pero la disolución acuosa no contenía aluminato de sodio.

|                    | flujo        | rechazo |
|--------------------|--------------|---------|
| control            | 34,0 (20,0)  | 98,99%  |
| Aluminato de sodio | 52,02 (30,6) | 96,77%  |

45 Ejemplo K: Citrato de aluminio (referencia):

A la amina en el ejemplo de aluminato de sodio ejemplo anterior, se le añadió ácido cítrico para llevar el pH al intervalo de 7.5-9. El control no requirió ninguna adición de ácido.

|                     | flujo        | rechazo |
|---------------------|--------------|---------|
| control             | 30,94 (18,2) | 98,78%  |
| Citrato de aluminio | 44,71 (26,3) | 98,30%  |

50 Ejemplo L: Canforsulfonato de aluminio (referencia):

A la amina en el ejemplo de aluminato de sodio anterior, se le añadió ácido canforsulfónico para llevar el pH al

intervalo de 7.5-9. Se filtró el precipitado insoluble que se formó antes de su uso. El control no requirió ninguna adición de ácido.

|                     | flujo        | rechazo |
|---------------------|--------------|---------|
| control             | 30,94 (18,2) | 98,78%  |
| Citrato de aluminio | 44,03 (25,9) | 98,80%  |

5 Ejemplo M: AlCl<sub>3</sub> (referencia):

Se preparó una disolución acuosa de MPD al 3,2% en peso en agua DI. También se preparó una disolución en hexano con TMC al 0,17% en peso y AlCl<sub>3</sub> al 0,3% y se sonicó durante 60 minutos.

10 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de IP.

15 Se vertieron 50 ml de disolución acuosa de MPD preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 minuto. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

20 Se quitó la montura, entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para medir y secar la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 minuto.

Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 minutos. Se drenó la disolución inclinando la montura verticalmente hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto.

25 Se preparó una segunda membrana como anteriormente,, pero la disolución en hexano no contenía AlCl<sub>3</sub>.

|                   | flujo        | rechazo |
|-------------------|--------------|---------|
| control           | 23,8 (14,0)  | 99,47%  |
| AlCl <sub>3</sub> | 27,37 (16,1) | 99,60%  |

Ejemplo N: Efecto de aclarado (referencia):

30 Se obtuvieron dos membranas siguiendo el procedimiento de Al(acac)<sub>3</sub> anterior pero usando Al(acac)<sub>3</sub> a un nivel del 0,2%. Entonces se aclaró una en una disolución de carbonato de sodio al 0,2% antes de las pruebas.

|   | flujo        | rechazo |
|---|--------------|---------|
| Al(acac) <sub>3</sub>                                       | 36,55 (21,5) | 99,42%  |
| AlCl <sub>3</sub> , entonces aclarado en carbonato de sodio | 46,92 (27,6) | 99,13%  |

Ejemplo O: Efecto del procesamiento de mezclado (referencia):

35 Se obtuvo una membrana según el ejemplo de Al(acac)<sub>3</sub> ejemplo con la única excepción de que la disolución orgánica sólo se sonicó durante 10 minutos, se obtuvo una segunda membrana, agitándose la disolución orgánica mecánicamente durante 60 minutos. No se usó sonicación. Se obtuvo un control sin ningún Al(acac)<sub>3</sub> presente.

|            | Flujo        | Rechazo |
|------------|--------------|---------|
| control    | 29,92 (17,6) | 99,6%   |
| agitación  | 36,04 (21,2) | 99,5%   |
| sonicación | 47,09 (27,7) | 99,2%   |

40 Ejemplo P: Ángulo de contacto (referencia):

Se obtuvieron membranas según el método del ejemplo H, y se obtuvo una segunda membrana sin Al(acac)<sub>3</sub>. Entonces se midió el ángulo de contacto de la membrana con agua DI.

|                       | Ángulo de contacto |
|-----------------------|--------------------|
| Control               | 52,9               |
| Al(acac) <sub>3</sub> | 25,2               |

El aluminio 17 soluble liberado por las nanopartículas 16 en la membrana 12 de soporte estaba disponible en el agua sobre la superficie de la membrana 12 que se mantuvo húmeda hasta que se aplicó la fase 14 acuosa a la membrana 12 de soporte durante el procesamiento para preparar la capa 24 de discriminación. Como resultado,

estuvo disponible Al 17 soluble en la fase 14 acuosa durante la polimerización interfacial entre las fases 18 y 14 orgánica y acuosa para formar la capa 24 de discriminación. Los siguientes ejemplos se usan para mostrar el caudal de flujo mejorado como resultado de la presencia de Al 17 soluble en la fase acuosa durante la polimerización interfacial que forma la capa 24 de discriminación, denominada Al o efecto 19 de Al en la figura 3.

5 El ejemplo E muestra la liberación del aluminio soluble de las nanopartículas, mientras que el ejemplo J muestra el efecto del aluminio soluble, en la fase acuosa durante la polimerización interfacial, sobre las características de flujo y rechazo de una membrana resultante adecuada para su uso en ósmosis inversa.

10 Ejemplo Q: Liberación del aluminio soluble (referencia)

Se encontró que nanopartículas de zeolita LTA sin molde tenían contenido en aluminio tras someterse a fuerzas de impacto, cavitación y cizalla en un aparato Microfluidizer. La dispersión contenía aproximadamente el 39 por ciento en peso de LTA obtenida con agua doblemente destilada. Cuando se midió usando análisis de ICP, la disolución tenía un contenido en aluminio de 130,9 partes por millón (ppm).

15 Ejemplo R

20 Producción de membranas a escala comercial (referencia)

En un procedimiento de recubrimiento continuo; se usaron la disolución de amina y una disolución orgánica que contenía Ga(acac)<sub>3</sub> al 0,075% del ejemplo 2 para preparar membranas. Los tiempos de contacto para las disoluciones acuosa y orgánica fueron aproximadamente de 15 segundos. Otras disoluciones y condiciones de procesamiento fueron similares a las del ejemplo 2.

25

|                       | flujo        | rechazo |
|-----------------------|--------------|---------|
| control               | 38,59 (22,7) | 99,5%   |
| Ga(AcAc) <sub>3</sub> | 73,1 (43,0)  | 98,7%   |

30 Ejemplo S, efecto de las impurezas (referencia)

Se prepararon dos membranas mediante el método en el ejemplo de citrato de aluminio anterior, usando dos lotes diferentes de TMC. Uno fue puro en aproximadamente el 99,5%, el otro puro en aproximadamente el 98,5% (pureza del vendedor) con cantidades traza de TMC mono, di y trihidrolizado.

35

Las membranas de control con cualquier lote de TMC dieron un rendimiento similar y se promediaron para los datos de "control" a continuación.

35

|                  | flujo        | rechazo |
|------------------|--------------|---------|
| control          | 31,11 (18,3) | 98,85%  |
| puro en el 99,5% | 34,85 (20,5) | 98,75%  |
| puro en el 98,5% | 56,44 (33,2) | 96,32%  |

40 Sección B: Membranas híbridas

Haciendo referencia ahora generalmente a las figuras 18-26 y las tablas I-X11, se resumen los descubrimientos de que diversas combinaciones de aditivos y técnicas proporcionan membranas sustancialmente superiores de TFC para ósmosis directa e inversa para su uso, por ejemplo, en la purificación de agua salobre y agua salada. Tales membranas tienen un rendimiento de flujo y resistencia a la incrustación mejorados y conservan altas características de rechazo. En particular, además de los avances en el uso de nanopartículas e iones metálicos solubles como aditivos indicados anteriormente, se han realizado avances sustanciales en el uso de los siguientes aditivos solos y en diversas combinaciones y en las siguientes técnicas solas y en combinación, concretamente:

45

- el uso de nanopartículas en combinación con diversos aditivos para aumentar la resistencia a la incrustación y reducir la pérdida de flujo a lo largo del tiempo debido a la incrustación,
- 50 • el uso de combinaciones de aditivos para aumentar el flujo sin pérdida sustancial de las características de rechazo,
- el uso adicional de TMC monohidrolizado como aditivo incluyendo la monitorización de un punto de desviación,
- el uso de metales alcalinotérreos como aditivos,
- 55 • el uso de otros aditivos moleculares,
- el uso de nanotubos como aditivos (referencia),

- el uso de concentraciones superiores de TMC,
- el uso de razones inferiores de MPD con respecto a TMC, así como

5 • la monitorización de la mejora en porcentaje de tales aditivos y combinaciones en comparación con membranas de control.

10 Las tablas I-XII en la sección C proporcionan 172 ejemplos adicionales de diversos aditivos usados solos y en combinación para identificar puntos dentro de intervalos del uso de tales aditivos y combinaciones, concentraciones e intervalos.

15 En particular, tal como se indicó anteriormente, una combinación de aditivos, tal como nanopartículas de zeolita LTA sin molde, e iones metálicos, tal como aluminato de sodio, en la fase acuosa de una membrana sometida a polimerización interfacial proporciona ventajas que no pueden lograrse fácilmente, si acaso, con aditivos individuales en membranas similares. Asimismo, el uso de nanopartículas de zeolita LTA, combinado con el uso de una cantidad pequeña de TMC mono y/o dihidrolizado en la capa de fase orgánica puede tener beneficios no observados con cualquiera usado solo, debido a interacciones entre las nanopartículas y el TMC mono y/o dihidrolizado.

20 Todavía adicionalmente, el uso de metales alcalinotérreos y otros aditivos moleculares, solos o combinados con los otros aditivos y/o con las técnicas, concentraciones e intervalos descritos proporciona membranas híbridas de TFC con alto flujo, alto rechazo y resistencia a la incrustación aumentada. Aunque no se han usado metales alcalinotérreos como aditivos en las membranas de RO y no se esperaba que funcionasen, se encontró sorprendentemente que podrían funcionar de hecho extremadamente bien aumentando la permeabilidad de la membrana. Los metales alcalinotérreos como grupo también son abundantes, de bajo coste y fáciles de usar en procesamiento. Los miembros de este grupo que incluye magnesio, calcio y estroncio también son benignos para el medio ambiente y pueden estar disponibles como contraiones a partir de nanopartículas de zeolita. La mordenita y la ferrierita son dos ejemplos de zeolitas con contraiones intercambiables de calcio y magnesio.

30 Las membranas híbridas de nanomaterial compuesto pueden considerarse como una subclase de membranas de TFC o material compuesto de película fina, donde la fase polimérica de la capa de discriminación incluye nanopartículas y se ha modificado a través del uso de uno o más de estos aditivos. Las membranas híbridas de TFC de nanomaterial compuesto son membranas preparadas de manera interfacial en presencia de nanopartículas, y/o uno o más aditivos, y produciendo una membrana de matriz mixta de las nanopartículas, y/o aditivos, junto con el polímero, las nanopartículas y los aditivos, soportada por una capa subyacente, normalmente una membrana de ultra o microfiltración.

40 La adición de una combinación de nanopartículas, con otros aditivos, para formar membranas híbridas de TFC de nanomaterial compuesto puede proporcionar resistencia aumentada sustancial a la incrustación, es decir, a la pérdida de flujo a lo largo del tiempo debido a contaminación por el agua de mar u otro material que va a purificarse. Otras ventajas de los diversos aditivos y técnicas de membrana identificados hasta ahora pueden incluir

- flujo aumentado sustancial en comparación con el uso de las membranas con los aditivos individuales,
- flujo aumentado sustancial por la adición de pequeñas cantidades de TMC<sub>mh</sub> como aditivo adicional,
- flujo y rendimiento de rechazo sustanciales mediante aditivos con rendimiento deficiente como aditivos individuales, y
- rechazo aumentado sustancial para aditivos con características de rechazo deficientes como aditivos individuales.

#### Incrustación

55 Con respecto ahora en general a la incrustación, en algunos casos, pueden usarse membranas híbridas de TFC de nanomaterial compuesto para desalinizar aguas que contienen materiales que tienen tendencia a acumularse sobre la superficie de la membrana en contacto con el agua contaminada, disminuyendo la permeabilidad efectiva de la membrana, por ejemplo, disminuyendo el flujo de la membrana a lo largo del tiempo. Estos materiales pueden incluir, pero no limitarse a, materia orgánica natural, materiales inorgánicos parcialmente insolubles, tensioactivos orgánicos, cieno, material coloidal, especies microbianas incluyendo biopelículas y materiales orgánicos o bien excretados o bien liberados de especies microbianas tales como proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, metabolitos y similares. Esta disminución en la permeabilidad o el flujo de la membrana a menudo es más pequeña para las membranas preparadas tal como se da a conocer en el presente documento que para las membranas preparadas mediante técnicas convencionales debido a una cantidad, densidad, viabilidad, grosor y/o naturaleza disminuidas del material acumulado. Las propiedades de superficie de la membrana, tales como hidrofiliicidad, carga, y rugosidad, a menudo afectan a este cambio en la acumulación y la permeabilidad. Generalmente, las membranas con superficies altamente hidrófilas, cargadas negativamente y lisas producen buen comportamiento de permeabilidad, rechazo e incrustación. Se ha demostrado que la adición de nanopartículas, tales como

nanopartículas de zeolita LTA, reduce la rugosidad, aumenta la carga negativa sin adición de grupos carboxilato, y reduce los ángulos de contacto.

5 Las nanopartículas también pueden añadirse para aumentar la permeabilidad de la membrana a la vez que se mantiene un buen rechazo, y/o para mejorar la resistencia mecánica de la película fina o la capa de soporte.

10 Se han usado aditivos moleculares para alterar el rendimiento de membranas de TFC poliméricas puras. Sin embargo, estas mejoras a menudo han conducido a membranas que tienen propensión a la incrustación alterada o rechazo disminuido, particularmente cuando la membrana se usa a alta presión y salinidad, por ejemplo durante la desalinización de agua del océano.

15 Las membranas híbridas, es decir, membranas con nanopartículas, y aditivos tales como iones solubles, compuestos organometálicos, aditivos inorgánicos con o sin ligandos, y/o TMCmh permiten un nuevo grado de flexibilidad de diseño para mejorar las propiedades globales de flujo, rechazo e incrustación de las membranas. Los varios casos comentados a continuación pretenden ilustrar la variedad de beneficios que pueden obtenerse a través de la aplicación de tecnología de membrana híbrida y no pretenden limitar el alcance de esta solicitud que se proporciona por las reivindicaciones presentadas.

20 Algunas nanopartículas en condiciones de procesamiento específicas pueden tener un gran efecto sobre la incrustación de la membrana, pero tienen poco o ningún efecto, o al menos un impacto insuficiente, sobre el flujo de la membrana. En tales casos, pueden añadirse aditivos moleculares a la membrana para proporcionar un aumento adicional en el flujo a la vez que se permite que la membrana de TFC conserve el beneficio de la resistencia a la incrustación proporcionada, por ejemplo, por las nanopartículas.

25 Haciendo referencia ahora en particular a la tabla IX. PRUEBA DE INCRUSTACIÓN, el ejemplo 119 se basa en otros experimentos en los que se añadió el 0,1% de zeolita LTA en nanopartículas a la fase orgánica antes de la polimerización interfacial o IFP con una fase acuosa para producir una capa de discriminación sobre una capa de soporte y formar una membrana de TFC o nanomaterial compuesto de película fina.

30 Se prepararon membranas usando el método del ejemplo 12. Se hicieron funcionar las membranas sobre una disolución de alimentación de agua DI con 32.000 ppm de una combinación de sal formulada para simular el agua natural del océano (Instant Ocean®). Se mantuvo la temperatura a 25°C y se usó una presión de 800 psi a lo largo de todas las pruebas. No se usó filtración durante esta prueba permitiendo que recircularan coloides inorgánicos y orgánicos a través del sistema y que creciera material biológico. Se tomaron datos del rendimiento 1 hora tras el  
35 comienzo de las pruebas y de nuevo 74 horas tras el funcionamiento continuo.

40 La membrana de TFC de nanomaterial compuesto tenía una velocidad de flujo de 38,25 l/m<sup>2</sup>/h (22,5 GFD), que no supone una mejora con respecto a una membrana de control obtenida de la misma manera pero sin el aditivo de nanopartículas, y tuvo un rechazo de sal del 98,5%. El flujo se mantuvo a 38,25 l/m<sup>2</sup>/h (22,5 GFD) por la incrustación tras aproximadamente dos días.

45 El ejemplo 120 (referencia) muestra que un aditivo molecular particular Ga(acac)<sub>3</sub> proporcionó un caudal de flujo total razonable de 52,36 l/m<sup>2</sup>/h (30,8 GFD), que proporcionó una mejora de aproximadamente el 36% con respecto a un control sin aditivos y mantuvo un rechazo de sal muy bueno de más del 99,5%. Sin embargo, la membrana con aditivo de Ga mostró rendimiento de flujo deficiente tras 47 horas de prueba de incrustación, perdiendo casi la mitad de su capacidad de flujo.

50 El ejemplo 121 (referencia) ilustra uno de los beneficios de un enfoque de membrana híbrida de TFC en el que las nanopartículas, tales como LTA, se combinan con aditivos moleculares, tal como Ga(acac)<sub>3</sub>, para formar una membrana híbrida de TFC mejorada con cualidades superiores a las proporcionadas por cualquier aditivo por separado. En particular, la membrana híbrida de LTA-Ga proporcionó un flujo de 54,23 l/m<sup>2</sup>/h (31,9 GFD), una mejora de aproximadamente un 41% más del control con sólo una ligera pérdida en el rechazo de sal. El aumento adicional en el flujo es del orden de un 14% de adición cuando se compara con el aumento de flujo del 36% del aditivo de Ga(acac)<sub>3</sub>. Y lo que es quizá incluso más importante, la velocidad de flujo tras la prueba de 47 horas fue  
55 de 46,41 l/m<sup>2</sup>/h (27,3 GFD), es decir la pérdida de flujo fue de sólo el 17% tras la prueba de 47 horas. Como resultado, la membrana híbrida de TFC tiene sustancialmente la mejora de flujo de su aditivo soluble, en este caso Ga(acac)<sub>3</sub>, y la resistencia a la incrustación de las nanopartículas de LTA.

60 Haciendo referencia ahora a la figura 25, se muestra una representación gráfica sencilla de la pérdida de flujo reducida a lo largo del tiempo en la que la LTA sola muestra mejora de flujo baja con pérdida de flujo baja debido a la incrustación, el aditivo de Ga solo muestra mejora de flujo alta con pérdida de flujo sustancial debido a incrustación, mientras que el híbrido muestra el mejor de ambos aditivos, mejora de flujo alta con pérdida de flujo  
65 baja debido a incrustación. También debe indicarse que la membrana de TFC con el aditivo solo tiene un flujo menor que la membrana de TFC de nanomaterial compuesto, mientras que la membrana híbrida de TFC de nanomaterial compuesto muestra una mejora de flujo con respecto a la membrana híbrida de TFC con nanopartículas de aproximadamente el 21% en solo 2 días. La caída en la velocidad de flujo tiende a disminuir en las membranas



convencionales a lo largo del tiempo, pero se espera que las membranas híbridas de TFC con nanopartículas mantengan una mejora del 20 al 100% por encima de membranas similares con aditivos individuales o membranas convencionales.

##### 5 Flujo aumentado

En cuanto al flujo aumentado en comparación con membranas con los aditivos individuales, y haciendo referencia ahora en particular a las tablas II, IIA.2 y IIA.3, algunas nanopartículas y otros aditivos pueden proporcionar por sí mismos un aumento moderado en el flujo, cuando podría desearse una mayor respuesta. En tales casos, puede usarse la tecnología de membrana híbrida para producir membranas que tienen el mejor rendimiento global.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 25 (referencia), se ilustra el uso de una concentración de una nanopartícula particular, en este caso una concentración al 0,05% de zeolita LTA, en la fase acuosa antes de ponerse en contacto con la fase orgánica para la polimerización interfacial para formar una membrana de TFC de nanomaterial compuesto que proporciona 44,54 l/m<sup>2</sup>/h (26,2 GFD) a un rechazo de flujo del 99,17%. La velocidad de flujo proporciona una mejora del 16% con respecto a una membrana de control sin la nanopartícula, lo que puede ser útil en algunos casos especialmente a la luz de los otros beneficios de las nanopartículas. Sin embargo, a menudo se desea una mejora de flujo incluso adicional sustancial.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 30, la adición de un aditivo molecular según la presente invención, tal como una concentración al 0,058% de Sr(f6(acac)<sub>2</sub> en la fase orgánica, antes del contacto con la fase acuosa, puede producir una membrana de TFC que produce una velocidad de flujo de 50,49 l/m<sup>2</sup>/h (29,7 GFD), que al 31% tiene aproximadamente el doble de la mejora de flujo del 16% del ejemplo 25 en la tabla.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 2, una combinación de aditivos de LTA y estroncio puede producir una membrana híbrida de TFC de nanomaterial compuesto con, a una velocidad de flujo de 62,56 l/m<sup>2</sup>/h (36,8 GFD), una mejora del 63% con respecto a una membrana de control a la vez que se proporciona un rechazo de sal extremadamente bueno del 99,57%.

##### 30 TMCmh como aditivo

Haciendo referencia ahora a las figuras 18-21, puede disolverse TMC monohidrolizado o TMCmh 16 como aditivo adicional, en combinación con otro aditivo según la presente invención tal como una nanopartícula o metal alcalino de tierra rara u otro aditivo molecular, en la capa 18 de fase orgánica antes del contacto con la capa 14 acuosa durante la polimerización interfacial para aumentar el flujo y/o mejorar las características de rechazo cuando se usa la membrana 10 de TFC, por ejemplo, durante la ósmosis inversa para purificar agua 26 salada.

El TMC 16 monohidrolizado es una molécula de cloruro de trimesoílo o TMC en la que uno de los grupos unidos de -Cl se ha reemplazado por un grupo OH unido. El cloruro de trimesoílo dihidrolizado y el cloruro de trimesoílo trihidrolizado (es decir, ácido trimésico) a menudo acompañan al TMC monohidrolizado a bajos niveles en el TMC que se ha hidrolizado. Se cree que el cloruro de trimesoílo trihidrolizado es un contaminante porque parece ser insoluble en la fase 18 orgánica y puede servir para aumentar el flujo en la membrana 10 de TFC a expensas de las características de rechazo. Las características del cloruro de trimesoílo dihidrolizado no se entienden claramente, pero en este momento no parece ser sustancialmente beneficioso para el flujo y las características de rechazo de las membranas de TFC, lo que puede explicar por qué el sentido común enseña a evitar TMC contaminados.

Sin embargo, puede ser beneficioso en algunas realizaciones de la presente invención, tener una pequeña cantidad de TMC monohidrolizado (1-carboxi-3,5-dicloroformilbenceno) y posiblemente algo de TMC dihidrolizado (1,3-dicarboxi-5-cloroformilbenceno) presente en la capa 18 de fase orgánica durante la reacción de polimerización interfacial. La razón de TMC mono y/o dihidrolizado con respecto a TMC en la capa 18 de fase orgánica está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1/100 a 10/100 y más preferiblemente desde 0,5/100 hasta 5/100. Esta impureza puede interactuar con las nanopartículas y dar como resultado la formación de canales alineados y/o otros mecanismos dentro de la película polimérica fina de la membrana 24 de discriminación proporcionando flujo de agua mejorado.

Para alterar el rendimiento o la solubilidad, puede usarse una sal de TMC 16 monohidrolizado en lugar de la forma de ácido. Las sales preferidas pueden ser las formadas a partir de aminas sustituidas tales como derivados de di, tri o tetra-metilo, etilo, propilo o butilo.

Además del cloruro de trimesoílo monohidrolizado o TMCmh, también pueden ser eficaces otros reactantes parcialmente hidrolizados en la mejora del flujo. Por ejemplo, versiones monohidrolizadas de tricloruro de 1,2,4-bencenotricarbonilo; tricloruro de 1,2,3-bencenotricarbonilo; y naftaleno, antraceno, fenantreno, bifenilo u otros anillos aromáticos sustituidos con tri(cloruro de carbonilo). También se incluyen anillos cicloalifáticos, o bicicloalifáticos, sustituidos con tri(cloruro de carbonilo). Los cloruros de carbonilo de sustitución superior a tres también pueden estar dihidrolizados con hidrolización superior, siempre que permanezcan al menos 2 grupos de cloruro de carbonilo permitiendo que se produzca la polimerización.

Se sintetizó TMC monohidrolizado para los ejemplos descritos en el presente documento en dos lotes, marcados lotes 1 y 2 en las tablas I-XII tal como se comentará a continuación en mayor detalle mediante las técnicas descritas inmediatamente a continuación. Pueden sintetizarse otros polihaluros monohidrolizados usando métodos similares.

El TMC se purificó mediante reflujo en cloruro de tionilo con DMF como catalizador. Las impurezas se eliminaron a vacío. El TMF purificado se disolvió entonces en cloruro de metileno y se hizo reaccionar con resina de Wang (un polímero en fase sólida disponible comercialmente con grupos hidroxilo reactivos) a 0°C. Se añadió trietilamina diluida gota a gota a lo largo de 2 horas y entonces se permitió que la disolución se calentara lentamente hasta temperatura ambiente durante la noche. Entonces se eliminaron por aclarado los reactivos en exceso con cloruro de metileno en exceso. La escisión del ácido trifluoroacético conduce a asilamiento de TMC monohidrolizado. Se verificó la identidad y la pureza del compuesto con <sup>1</sup>H-RMN del sólido aislado. Se realizó RMN en tolueno deuterado y se muestra en la figura 21 que identifica la presencia del TMCmh sintetizado.

Las concentraciones preferidas del TMC 16 monohidrolizado son desde el 0,005% hasta el 5% en peso y más preferido desde el 0,025% hasta el 0,25% en la capa 18 orgánica. La cantidad de TMC monohidrolizado también puede compararse en una razón con la cantidad de TMC. Las razones preferidas de TMC/TMC monohidrolizado son de menos de 50:1, 25:1, 15:1, 5:1 o 1:1. A partir de esto puede observarse que a altas concentraciones de TMC puede necesitarse más TMC monohidrolizado para observar un aumento de flujo comparable. Puede ser beneficioso sonicar la disolución. La sonicación puede servir para dispersar mejor el TMC 16 monohidrolizado en la disolución 18 orgánica. La sonicación también puede servir para accionar reacciones que de otro modo requerirían temperaturas superiores, catalizadores o iniciadores para que se produjeran. También puede ser útil usar codisolventes para solvatar mejor el TMC monohidrolizado. Los codisolventes preferidos son aquellos que pueden formar disoluciones transparentes del TMC monohidrolizado antes de la dilución. Particularmente preferida es la capa 18 orgánica que incluye benceno, tolueno, xileno, mesitileno o etilbenceno. Estos codisolventes se usan preferiblemente a concentración suficientemente baja como para no afectar negativamente al rendimiento de la membrana.

Haciendo referencia ahora a las figuras 19-20, puede aplicarse TMCmh como aditivo a la fase 18 orgánica antes del contacto con la fase 14 acuosa sobre el soporte 12 poroso de la membrana 10 de RO durante la fabricación mediante polimerización interfacial para formar la capa de discriminación de la membrana 10 de TFC. Pueden añadirse otros aditivos a las fases orgánica o acuosa o al soporte o a las capas 12 ó 20 de material textil. La capa 30 hidrófila puede aplicarse a la capa 24 de discriminación de modo que puede aplicarse agua 26 de mar a presión a la membrana 10 de TFC para producir agua 28 purificada.

La pureza del TMC monohidrolizado sintetizado puede estimarse a partir de espectros de RMN. El TMC monohidrolizado en bruto y purificado se disuelve en acetona deuterada para el experimento de RMN. El cálculo de la pureza puede realizarse considerando las cantidades relativas de ácido trimésico, tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo, TMC monohidrolizado y tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo dihidrolizado. Estos valores pueden reducirse entonces en cualquier pico superfluo de RMN que normalmente son impurezas de la síntesis.

Haciendo referencia ahora de nuevo a la figura 21, puede verificarse la identidad y la pureza de TMC monohidrolizado a través del uso de <sup>1</sup>H-RMN. Tras la síntesis de TMC monohidrolizado, el producto resultante puede disolverse en tolueno deuterado o en acetona deuterada para este análisis. El doblete a 8,6 ppm corresponde a los dos protones del anillo aromático adyacentes tanto a un grupo de cloruro de carbonilo como a uno de ácido carboxílico. El área integrada de este pico, 1,99, es el doble que el triplete a 8,4 ppm porque hay dos protones. El triplete a 8,4 ppm corresponde al único protón de del anillo aromático entre dos grupos de cloruro de carbonilo. La pureza de este compuesto puede comprobarse comparando el área integrada de estos protones frente a los del TMC no hidrolizado, el TMC hidrolizado y el ácido trimésico.

Haciendo referencia ahora a la figura 26, se ilustra gráficamente el rendimiento de la membrana en función de la concentración del TMCmh ajustada por la pureza. En particular, las entradas en las tablas I-XII para TMCmh reflejan la concentración real del TMCmh sintetizado identificando la fuente del TMCmh, es decir los lotes sintetizados 1 ó 2. Las líneas de gráfico en la figura 26 se han ajustado para la pureza estimada del TMCmh sintetizado. Los datos para los lotes 1 y 2 se han ajustado para las concentraciones estimadas del TMCmh sintetizado basándose en un ensayo de RMN, que incluye el porcentaje simple de materiales que pueden disolverse en tolueno. La figura 26 proporciona una representación visual de las concentraciones ajustadas como funciones de l/m<sup>2</sup>/h (GFD) y rechazo de sal para el lote 1 (TMCmh puro al 80%) y 2 (TMCmh puro al 25%), así como una línea de gráfico separada para una parte del lote 2 que se había filtrado para retirar contaminantes más grandes.

El procedimiento de filtración mejoró sustancialmente el rechazo de sal y sólo redujo ligeramente el flujo. La contaminación restante parece mejorar el caudal de flujo cuando está a valores bajos sin mucho daño al rechazo, pero en el punto de interés, a un rechazo de sal de aproximadamente el 99,5%, la contaminación adicional perjudica al rechazo a una tasa mucho mayor y sólo mejora el flujo. Otro punto de inflexión aparece a aproximadamente el 0,020% o el 0,0215% donde el flujo asciende notablemente y el rechazo disminuye notablemente. Esto puede indicar orificios o rasgado o alguna otra degradación de la membrana. Estas regiones del diagrama pueden

caracterizarse como flujo mejorado por contaminación, rechazo disminuido por contaminación y zonas dañadas por contaminación.

5 En particular, la línea de gráfico para el lote 1, ajustada para reflejar que se estimó que el TMCmh sintetizado del lote 1 tenía una concentración de aproximadamente el 80% de TMCmh puro, mostró un flujo creciente desde 40,8 l/m<sup>2</sup>/h (24 GFD) a una concentración del 0%, es decir a la concentración de la membrana de control, hasta aproximadamente 54,57 l/m<sup>2</sup>/h (32,1 GFD) a una concentración de aproximadamente el 0,0075% ajustado en lo que parece ser un punto de desviación. El flujo continuó creciendo, pero a una tasa ligeramente más lenta hasta que alcanzó 67,49 l/m<sup>2</sup>/h (39,7 GFD) en el siguiente punto de datos a la concentración ajustada de aproximadamente el 10 0,0215% de TMCmh y luego aumentó notablemente hasta 76,67 l/m<sup>2</sup>/h (45,1 GFD) a la concentración ajustada del 0,2050%. Las características de rechazo del lote 1 ajustado fueron muy buenas a la concentración del 0% de la membrana de control a un rechazo del 99,8% y tuvo un punto de desviación similar a un rechazo de aproximadamente el 99,60% a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0075% de TMCmh del punto de desviación. Después, el rechazo continuó reduciéndose desde el 99,11% a la concentración ajustada de aproximadamente el 15 0,0150% hasta el 98,60% al 0,02125% antes de que disminuyera hasta el 96,20% a la concentración de aproximadamente el 0,0250%.

20 Como resultado, la adición de una concentración ajustada de desde el 0% hasta quizá el 0,0150% proporcionó un rendimiento muy útil de la membrana, con concentraciones tan altas como de aproximadamente el 0,02% a aproximadamente el 0,02125% que son útiles en algunas condiciones, pero concentraciones por encima de ese nivel sugieren, junto con el flujo aumentado notablemente, una indicación de daño a la membrana. El punto óptimo parece estar en las proximidades del punto de desviación a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0075% de TMCmh, quizá a la concentración ajustada de entre el 0,0050% y el 0,01%. El punto óptimo exacto puede tener que determinarse mediante experimentación.

25 Haciendo referencia ahora a la línea de gráfico para el lote 2, ajustada para reflejar una concentración estimada del 25% de TMCmh puro pero no filtrado, se mostró un flujo creciente desde la concentración de la membrana de control del 0% de TMCmh de 29,24 l/m<sup>2</sup>/h (17,2 GFD) que creció notablemente hasta justo por debajo de 51 l/m<sup>2</sup>/h (30 GFD) a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0050%, punto en el cual el flujo se estabilizó y alcanzó sólo 52,7 l/m<sup>2</sup>/h (31 GFD) a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0150%. Después aumentó hasta aproximadamente 63,75 l/m<sup>2</sup>/h (37,5 GFD) a la concentración ajustada del 0,0250%.

35 Las características de flujo del lote 2, ajustado y filtrado, indican que el flujo creció de manera razonablemente lineal, desde 29,24 l/m<sup>2</sup>/h (17,2 GFD) a la concentración del 0%, generalmente en paralelo con la pureza superior del TMCmh desde el lote 1 hasta 44,88 l/m<sup>2</sup>/h (26,4 GFD) en el punto de desviación de la concentración ajustada del 0,0075% de TMCmh y se unió sustancialmente a la línea de gráfico del lote 2 no filtrado en aproximadamente 54,23 l/m<sup>2</sup>/h (31,9 GFD) a la concentración ajustada del 0,0150%. El hecho de que la combinación de las líneas de crecimiento de flujo ajustado y filtrado del lote 2 se unan sustancialmente entre sí y discurren generalmente paralelas con la línea de crecimiento de flujo para las muestras de pureza superior para el lote 1 indican buena consistencia en las pruebas.

40 Las características de rechazo para el lote 2, ajustado y filtrado, muestran poca degradación de rechazo desde el rechazo de la membrana de control a la concentración del 0% de aproximadamente 68 l/m<sup>2</sup>/h (40 GFD) hasta el mismo punto de desviación para el lote 1 a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0075% de TMCmh y siguen al lote 1 hasta aproximadamente el 99,11% a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0150%. La consistencia entre las indicaciones del punto de desviación en ambos lotes indica fuertemente que el punto de desviación está generalmente en el mismo intervalo. Aunque no se ha determinado la pureza de la concentración comercialmente práctica del aditivo de TMCmh, solo o junto con otros aditivos tales como nanopartículas, metales alcalinotérreos u otros aditivos moleculares, es cuestión de experimentación determinar el punto de desviación apropiado para las concentraciones óptimas de aditivo del TMCmh y otros aditivos, y combinaciones de aditivos, según las técnicas dadas a conocer en el presente documento.

45 Aunque sin desear restringirse a la teoría, se cree que el área a la izquierda de la línea vertical en la concentración identificada como el punto de desviación, es el intervalo de concentraciones en el que los aditivos dados a conocer en el presente documento promueven el flujo aumentado, mientras que cualquier contaminante restante, en la medida de que llevan a cabo la formación o la estructura de la capa de discriminación de película fina polimerizada de manera interfacial de la membrana de TFC, sirve para aumentar más o menos las características de flujo de la membrana de TFC sin reducir sustancialmente las características de rechazo. Esta área se ha designado por motivos de conveniencia como la zona de flujo mejorado por contaminantes. Tras el punto de desviación, el efecto de tales contaminantes tiene menos efecto beneficioso sobre el crecimiento del flujo pero comienza a tener un perjuicio sustancial para las características de rechazo de la membrana y, por tanto, se ha designado como la zona de rechazo reducido por contaminantes. Como el efecto de los contaminantes continúa aumentando con la concentración creciente del aditivo o aditivos, se alcanzará un punto, mostrado a la concentración ajustada del 0,02125%, en el que los contaminantes aumentan el paso tanto de agua pura como de materiales que van a rechazarse lo que indica daño u otro perjuicio para la membrana.

Sin desear restringirse a la teoría, se cree que el TMC 16 monohidrolizado en particular como aditivo en la fase 18 orgánica reacciona con metafenilendiamina durante la polimerización interfacial para mejorar la hidrofiliidad de la capa 24 de discriminación polimérica resultante para proporcionar beneficios adicionales. Se cree que el TMC 16 monohidrolizado puede reaccionar con el monómero nucleófilo polifuncional y puede incorporarse en la capa 24 de discriminación polimérica junto con haluro de acilo polifuncional no hidrolizado. Durante la polimerización, el grupo ácido hidrolizado presente en este reactante puede interaccionar con restos de amina cargados terminales en el reactante de amina polifuncional formando reticulaciones iónicas. Tales reticulaciones iónicas pueden aumentar la hidrofiliidad del polímero en relación con un polímero que contiene reticulaciones de amida exclusivamente, y promover así el flujo y la captación de agua aumentados. Al mismo tiempo, puede mantenerse el rechazo en virtud de las interacciones electrostáticas entre el grupo cargado, que se estabiliza en relación con las interacciones electrostáticas normales, por la rigidez de la estructura principal aromática reticulada que mantiene los dos centros cargados próximos entre sí. Haciendo referencia ahora a un ejemplo particular de una membrana híbrida de TFC de nanomaterial compuesto, tal como se muestra en el ejemplo 8, se ha demostrado que la adición de TMC monohidrolizado al 0,02%, o TMCmh, es extremadamente beneficiosa para la membrana híbrida de TFC de LTA, estroncio descrita anteriormente. La membrana híbrida de TFC resultante incluye tanto estroncio como TMCmh en la fase orgánica antes del contacto con la fase acuosa durante la polimerización interfacial para producir una capa de discriminación que puede suministrar un flujo de 72,08 l/m<sup>2</sup>/h (42,4 GFD) a una tasa de rechazo de sal muy buena del 99,16%. La mejora de flujo del 88%, desde el flujo de 38,42 l/m<sup>2</sup>/h (22,6 GFD) de la membrana de control acoplada con una pérdida muy moderada en el rechazo de sal la convierte en una membrana útil para varias aplicaciones.

#### Rendimiento deficiente como aditivo individual

En cuanto a los aditivos con rendimiento deficiente como aditivos individuales, y haciendo referencia ahora de nuevo a las tablas II, IIA.2 y IIA.3, algunos aditivos y nanopartículas no proporcionan una mejora obvia o sustancial en el rendimiento cuando se usan solos. Sin embargo, combinaciones de nanopartículas y aditivos han demostrado ser sustancialmente útiles proporcionando aumentos de flujo cuando se incorporan en membranas híbridas de TFC.

Tal como se muestra en el ejemplo 26, una concentración del 0,05% de LTA a la base orgánica basada en Isopar antes del contacto durante IFP con la fase acuosa produce una membrana de TFC de nanomaterial compuesto con un flujo de 38,42 l/m<sup>2</sup>/h (22,6 GFD) igual al de la membrana de control, pero un rechazo de sal del 98,77%, menor que el del 99,68% de la membrana de control.

Tal como se muestra en el ejemplo 29, un aditivo de Ca(f6acac)<sub>2</sub> al 0,09% según la presente invención a la base orgánica basada en ISOPAR produce una membrana de TFC con un flujo de 42,16 l/m<sup>2</sup>/h (24,8 GFD) que tiene aproximadamente un aumento de flujo del 10% con respecto a la membrana de control sin aditivos, con un buen rechazo de sal del 99,63%.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 19, una membrana compuesta por LTA y el aditivo de Ca, en la fase de base orgánica basada en ISOPAR produce una membrana híbrida de TFC de nanomaterial compuesto que tiene un flujo de 58,48 l/m<sup>2</sup>/h (34,4 GFD) que tiene un aumento de flujo del 52% con respecto a la membrana de control sin aditivos pero con buen rechazo de sal del 99,03%.

En cuanto a aditivos con rechazo disminuido deficiente y haciendo referencia ahora a las tablas II, IIA.2 y X, pueden usarse aditivos con algunas nanopartículas que pueden tener por sí mismas aumentos de flujo aceptables pero rechazo disminuido, para producir membranas híbridas de TFC que puede hacerse que tengan respuestas de flujo iguales o similares, pero con rechazo mejorado en relación con cualquier aditivo solo.

#### Características de rechazo deficientes aditivo individual (referencia)

Haciendo referencia ahora al ejemplo 25, una membrana de TFC de nanomaterial compuesto con aditivo de LTA al 0,05% en la fase acuosa puede producir un flujo de 44,54 l/m<sup>2</sup>/h (26,2 GFD), una mejora de flujo del 10% con respecto a una membrana de control sin nanopartícula así como un rechazo de sal del 99,17%, por debajo del rechazo del 99,68% de la membrana de control

Haciendo referencia ahora al ejemplo 129, una membrana de TFC con aditivo de TMCmh al 0,02% en la fase orgánica puede producir un flujo de 50,15 l/m<sup>2</sup>/h (29,5 GFD) que tiene una mejora de flujo del 31% con respecto a una membrana de control sin aditivos así como un rechazo de sal del 99,24%, también por debajo del rechazo de la membrana de control.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 21, una membrana híbrida de TFC con los aditivos tanto de LTA como de TMCmh puede producir un flujo de 52,19 l/m<sup>2</sup>/h (30,7 GFD), produciendo una mejora de flujo mejor del 36% y, lo que es quizá más importante, un rechazo de sal sustancialmente mejorado del 99,63%, mucho más próximo al rechazo de sal del 99,68% de la membrana de control.

#### Sección C

Concentración de TMC

Un análisis de la concentración de TMC usado en la fase 18 orgánica indica que puede requerirse una concentración mínima para obtener el beneficio completo del/de los aditivo(s) descritos en el presente documento. Tal como se muestra en las tablas I-XII, concentraciones de TMC menores de aproximadamente el 0,17% o el 0,2% de TMC o mayores de aproximadamente el 0,5% de TMC no fueron óptimas para obtener los efectos beneficiosos de muchos de los aditivos. Por tanto, el intervalo preferido es de aproximadamente el 0,15% a aproximadamente el 0,6%, más preferido desde el 0,2% hasta el 0,5% y lo más preferido desde aproximadamente el 0,25% hasta el 0,33%.

Razón de MPD con respecto a TMC

La razón de MPD con respecto a TMC puede ser otro factor importante en la preparación de membranas de TFC de flujo alto, rechazo alto, incrustación baja, particularmente con los aditivos y combinaciones de aditivos descritos en el presente documento. El intervalo preferido es menos de una razón de aproximadamente 35 para su uso conjuntamente con las concentraciones de TMC comentadas anteriormente, más preferiblemente menos de 25 e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 15. Una razón más preferida es de aproximadamente 13.

Nanotubos

Cuando se incluyen nanotubos 16 en la fase acuosa, puede ser preferible incluir tensioactivos tales como; alquil-poli(óxido de etileno), copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) (denominados comercialmente poloxámeros o poloxaminas), alquilpoliglucósidos incluyendo octilglucósido o decilmaltósido, alcoholes grasos incluyendo alcohol cetílico o alcohol oleílico, cocamida MEA o cocamida DEA, para ayudara a dispersar los nanotubos. Estos también pueden elegirse para ayudar a alinear los nanotubos 16 en una disposición específica. Resultará obvio para un experto en la técnica usar otros tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos para ayudar en la dispersión o alineación de las nanopartículas.

Las nanopartículas tales como los tubos 16 pueden ser nanotubos de carbono, pueden estar compuestos por FeC, titania, WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, nitruro de boro, silicio, Cu, Bi, ZnO, GaN, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxido de vanadio u óxido de manganeso. Cuando se usan los nanotubos 16 de carbono pueden ser de pared única o de múltiples paredes y pueden tener una superficie funcionalizada incluyendo derivatización con grupos de ácido carboxílico o alcohol. La longitud del nanotubo puede ser de desde 100 nm hasta 50 micrómetros, más preferiblemente de 100 nm a 2 micrómetros, y más preferiblemente de 0,5 micrómetros a 2 micrómetros. El diámetro del nanotubo puede ser de menos de 50 nm, preferiblemente menos de 25 nm y más preferiblemente desde 1-2 nm. Los nanotubos 16 pueden aclararse minuciosamente, o usarse como tal. Cuando se usan como tal, pueden estar presentes impurezas traza incluyendo precursores de carbono o carbono en otras fases sin reaccionar, materiales oxidados, materiales de síntesis de nanotubos tales como compuestos que contienen cobalto y otras impurezas. Los nanotubos 16 también pueden procesarse antes de su uso para hacer que sean más beneficiosos para su uso en las membranas de nanomaterial compuesto de película fina. Por ejemplo, puede usarse ablación con láser o tratamiento con un ácido fuerte para acortar la longitud promedio de los nanotubos. Puede usarse homogeneización a presión ultra-alta, por ejemplo mediante un dispositivo Microfluidizer® para disgregar haces de nanopartículas y para acotar la longitud promedio de las nanopartículas.

En algunos casos puede preferirse alinear los nanotubos 16 dentro de la membrana. Por ejemplo, en algunos casos puede preferirse alinear los nanotubos 16 normales con respecto a la superficie de la membrana superficial. Esto puede usarse, por ejemplo, en situaciones en las que se produce transporte a través del interior del nanotubo y se desea la longitud más pequeña del nanotubo para minimizar la resistencia al transporte. Esto puede llevarse a cabo utilizando un catalizador magnético que se incorpora con al menos algunos y preferiblemente una pluralidad de cada uno de los nanotubos de los nanotubos 16. En este caso, puede usarse un campo magnético durante la polimerización para atrapar entonces los nanotubos 16 en esta configuración. De manera similar, pueden usarse tensioactivos para alinear los nanotubos 16, particularmente cuando se usan en la fase acuosa. Los tensioactivos adecuados incluyen; alquil-poli(óxido de etileno), copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) (denominados comercialmente poloxámeros o poloxaminas), alquilpoliglucósidos incluyendo octilglucósido o decilmaltósido, alcoholes grasos incluyendo alcohol cetílico o alcohol oleílico, cocamida MEA o cocamida DEA. También puede ser posible usar otros tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos para ayudar en la alineación de las nanopartículas.

En otros casos, la alineación preferida puede ser en el plano de la membrana 10. Esto permite que se usen nanotubos 16 mucho más largos que pueden conferir propiedades mecánicas mejoradas a la membrana 10 de nanomaterial compuesto de película fina. Para llevar esto a cabo, puede aplicarse cizalla a la disolución de recubrimiento, por ejemplo mediante la aplicación de la disolución de amina u orgánica mediante un método de recubrimiento por boquilla de ranura o un procedimiento de recubrimiento por inmersión. Los nanotubos 16 pueden alinearse mediante este método o bien en la disolución acuosa o bien en la disolución orgánica.

Las membranas 10 de TFC de nanomaterial compuesto que contienen nanotubos 16 también tienen

sorprendentemente actividad biocida. Parece en muchos casos que los nanotubos 16 parcialmente expuesto pueden perforar o cortar la pared celular de los microorganismos, lo que conduce a muerte celular. De este modo, la superficie de la membrana presenta actividad antimicrobiana.

- 5 Se preparó una disolución acuosa de MPD al 4,0% en peso, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,06% en peso en agua DI. También se prepararon una disolución de Isopar G con TMC al 0,3% en peso y el 0,1% de nanotubos 16 de carbono (pared única de 0,5-2 micrómetros de largo) y se sonicó durante 60 minutos. Se preparó la membrana tal como se describió anteriormente. Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos. El rendimiento se muestra en el ejemplo 44 (referencia).

10

|                              | LMH (gfd) de flujo promedio | Rechazo promedio (%) |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Control                      | 37,57 (22,1) (2,5)          | 99,66 (0,11)         |
| 0,1% de nanotubos de carbono | 48,45 (28,5) (1,8)          | 99,64 (0,08)         |

Sección D: Tablas I-XII, ejemplos 1-172

| R identifica el ejemplo de referencia                               |           |               |                  |               |        |                                   |                      |                                      |         |
|---|-----------|---------------|------------------|---------------|--------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|---------|
| N.º de ej.  | MPD       | TMC           | RAZÓN DE MPD/TMC | NP AC         | NP ORG | ADITIVO ORG                       | % DE MEJORA DE FLUJO | FLUJO                                | REC H.  |
| I. MEMBRANA DE CONTROL (SIN ADITIVOS)                               |           |               |                  |               |        |                                   |                      |                                      |         |
| 1   | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3             |               |        |                                   |                      | 38,42 l/m <sup>2</sup> /h (22,6 GFD) | 99,68 % |
| N.º de ej.  | MPD       | TMC           | RAZÓN DE MPD/TMC | NP AC         | NP ORG | ADITIVO ORG                       | % DE MEJORA DE FLUJO | FLUJO                                | REC H.  |
| II. MEMBRANAS HÍBRIDAS CON NP DE LTA/ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS/TMCMh |           |               |                  |               |        |                                   |                      |                                      |         |
| 2   | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3             | LTA al 0,05 % |        | Sr(f6acac)2 al 0,058%             | 63%                  | 62,56 l/m <sup>2</sup> /h (36,8 GFD) | 99,57 % |
| 3   | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3             | LTA al 0,1 %  |        | Sr(f6acac)2 al 0,116%             | 87%                  | 71,91 l/m <sup>2</sup> /h (42,3 GFD) | 98,44 % |
| 4   | MPD al 3% | TMC al 0,20 % | 15,0             | LTA al 0,1 %  |        | Sr(f6acac)2 al 0,116%             |                      | 69,19 l/m <sup>2</sup> /h (40,7 GFD) | 99,20 % |
| 5   | MPD al 3% | TMC al 0,40 % | 7,5              | LTA al 0,1 %  |        | Sr(f6acac)2 al 0,116%             |                      | 67,83 l/m <sup>2</sup> /h (39,3 GFD) | 99,12 % |
| 6   | MPD al 5% | TMC al 0,20 % | 25,0             | LTA al 0,1 %  |        | Sr(f6acac)2 al 0,116%             |                      | 68,51 l/m <sup>2</sup> /h (40,3 GFD) | 99,41 % |
| 7   | MPD al 5% | TMC al 0,40 % | 12,5             | LTA al 0,1 %  |        | Sr(f6acac)2 al 0,116%             |                      | 53,21 l/m <sup>2</sup> /h (31,3 GFD) | 99,27 % |
| 8   | MPD al 4% | TMC al 0,30   | 13,3             | LTA al 0,05   |        | Sr(f6acac)2 al 0,116%<br>TMCMh al | 88%                  | 72,08 l/m <sup>2</sup> /h (          | 99,16 % |

ES 2 639 212 T3

|                             |           |               |      |               |              |   |     |                                      |         |
|-----------------------------|-----------|---------------|------|---------------|--------------|---|-----|--------------------------------------|---------|
|                             |           | %             |      | %             |              | 0,02%, lote 2                                   |     |                                      |         |
| 9                           | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 |               | LTA al 0,05% | Sr(f6acac)2 al 0,058%                           | 57% | 60,35 l/m <sup>2</sup> /h (35,5 GFD) | 99,48 % |
| 10                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 |               | LTA al 0,1%  | Sr(f6acac)2 al 0,116%                           | 77% | 68 l/m <sup>2</sup> /h (40 GFD)      | 98,63 % |
| 11                          | MPD al 3% | TMC al 0,40 % | 7,5  |               | LTA al 0,1%  | Sr(f6acac)2 al 0,116%                           |     | 50,15 l/m <sup>2</sup> /h (29,5 GFD) | 98,61 % |
| 12                          | MPD al 5% | TMC al 0,40 % | 12,5 |               | LTA al 0,1%  | Sr(f6acac)2 al 0,116%                           |     | 51,51 l/m <sup>2</sup> /h (30,3 GFD) | 99,15 % |
| 13                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 |               | LTA al 0,05% | Sr(f6acac)2 al 0,116%<br>TMCmh al 0,02%, lote 2 | 25% | 47,94 l/m <sup>2</sup> /h (28,2 GFD) | 98,81 % |
| 14                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 | LTA al 0,05 % |              | Ca(F6acac)2 al 0,09%<br>TMCmh al 0,02%, lote 2  | 69% | 64,77 l/m <sup>2</sup> /h (38,1 GFD) | 99,31 % |
| 15                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 |               | LTA al 0,05% | Ca(F6acac)2 al 0,09%<br>TMCmh al 0,02%, lote 2  | 52% | 58,48 l/m <sup>2</sup> /h (34,4 GFD) | 95,11 % |
| 16                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 | LTA al 0,05 % |              | Ca(F6acac)2 al 0,09%                            | 1%  | 38,93 l/m <sup>2</sup> /h (22,9 GFD) | 99,53 % |
| 17                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 | LTA al 0,05 % |              | Mg(F6acac)2 al 0,44%                            | 27% | 48,79 l/m <sup>2</sup> /h (28,7 GFD) | 99,71 % |
| 18                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 | LTA al 0,05 % |              | Ca(acac)2 al 0,11%                              | 2%  | 39,1 l/m <sup>2</sup> /h (23,0 GFD)  | 99,60 % |
| 19                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 |               | LTA al 0,05% | Ca(F6acac)2 al 0,09%                            | 52% | 58,48 l/m <sup>2</sup> /h (34,4 GFD) | 99,02 % |
| 20                          | MPD al 4% | TMC al 0,30 % | 13,3 | LTA al 0,05 % |              | Be(acac)2 al 0,02%                              | 8%  | 41,31 l/m <sup>2</sup> /h (24,3 GFD) | 99,50 % |
| IIA.1 CON NP DE LTA Y TMCmh |           |               |      |               |              |   |     |                                      |         |
| R21                         | MPD al 4% | TMC al 0,30   | 13,3 | LTA al 0,05   |              | TMCmh al 0,02%, lote 2                          | 36% | 52,19 l/m <sup>2</sup> /h            | 99,63 % |

ES 2 639 212 T3

|   |                        |                        |      |                        |                 |                              |     |   |            |
|---|------------------------|------------------------|------|------------------------|-----------------|------------------------------|-----|---|------------|
|   |                        | %                      |      | %                      |                 |                              |     | (30,7<br>GFD)                                     |            |
| R22                                     | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        | LTA al<br>0,05% | TMCmh al<br>0,02%, lote<br>2 | 14% | 43,86<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(25,8<br>GFD) | 99,63<br>% |
| IIA.2 CON SOLO NP DE LTA                |                        |                        |      |                        |                 |                              |     |   |            |
| R23                                     | MPD<br>al<br>2,75<br>% | TMC<br>al<br>0,09<br>% | 30,6 |                        |                 |                              |     | 51,34<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(30,2<br>GFD) | 99,48<br>% |
| R24                                     | MPD<br>al<br>2,75<br>% | TMC<br>al<br>0,09<br>% | 30,6 | LTA<br>al<br>0,1<br>%  |                 |                              |     | 50,49<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,7<br>GFD) | 97,29<br>% |
| R25                                     | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 |                              | 16% | 44,54<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(26,2<br>GFD) | 99,17<br>% |
| R26                                     | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        | LTA al<br>0,05% |                              | 0%  | 38,42<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(22,6<br>GFD) | 98,77<br>% |
| R27                                     | MPD<br>al<br>2,75<br>% | TMC<br>al<br>0,09<br>% | 30,6 |                        | LTA al<br>0,05% |                              |     | 51,17<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(30,1<br>GFD) | 99,56<br>% |
| R28                                     | MPD<br>al<br>2,75<br>% | TMC<br>al<br>0,09<br>% | 30,6 |                        | LTA al<br>0,1%  |                              |     | 48,45<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,5<br>GFD) | 99,62<br>% |
| IIA.3 CON SOLO ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS |                        |                        |      |                        |                 |                              |     |   |            |
| 29                                      | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        |                 | Ca(F6acac)<br>2 al 0,09%     | 10% | 42,16<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,8<br>GFD) | 99,63<br>% |
| 30                                      | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        |                 | Sr(f6acac)2<br>al 0,058%     | 31% | 50,49<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,7<br>GFD) | 99,57<br>% |
| R31                                     | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        |                 | TMCmh al<br>0,02%, lote<br>2 | 31% | 50,15<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,5<br>GFD) | 99,24<br>% |
| 32                                      | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        |                 | Mg(f6acac)<br>2 al 0,44%     | 24% | 47,6<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,0<br>GFD)  | 99,6<br>%  |
| 33                                      | MPD<br>al<br>4%        | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        |                 | Ca(acac)2<br>al 0,11%        | 23% | 47,47<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(27,9<br>GFD) | 99,58<br>% |
| 34                                      | MPD                    | TMC                    | 13,3 |                        |                 | Be(acac)2                    | 29% | 49,64   | 99,49      |



ES 2 639 212 T3

|   |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
|---|-----------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------|--|--|------------|
|   | al<br>4%        | al<br>0,30<br>%        |                            |                          |                          | al 0,048%          |                                | l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,2<br>GFD) | %  |            |
| III.A EJEMPLAR HÍBRIDO CON NP DE CuMOF Y ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS             |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 35  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                          |                          | Cu MOF<br>al 0,05% | Sr(f6acac)2<br>al 0,058%       | 51%                                      | 58,14<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(34,2<br>GFD)      | 99,53<br>% |
| III.A EJEMPLAR CON SÓLO NP DE Cu MOF  |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 36  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                          |                          | Cu MOF<br>al 0,05% |                                | 8%                                       | 41,31<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,3<br>GFD)      | 99,71<br>% |
| N.º<br>de<br>ej.  | MPD             | TMC                    | RAZÓN<br>DE<br>MPD/T<br>MC | NP<br>AC                 | NP ORG                   | ADITIVO<br>ORG     | % DE<br>MEJO<br>RA DE<br>FLUJO | FLUJ<br>O                                | REC<br>H.  |            |
| IV. EJEMPLAR HÍBRIDO CON NP DE SiO2 Y ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS                |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 37  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | SiO2<br>al<br>0,05<br>%  |                          |                    | Sr(f6acac)2<br>al 0,058%       | 62%                                      | 62,22<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(36,6<br>GFD)      | 98,66<br>% |
| IV. EJEMPLAR CON SÓLO NP DE SiO2  |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 38  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | SiO2<br>al<br>0,05<br>%  |                          |                    |                                | -1%                                      | 37,91<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(22,3<br>GFD)      | 99,57<br>% |
| N.º<br>de<br>ej.  | MPD             | TMC                    | RAZÓN<br>DE<br>MPD/T<br>MC | NP<br>AC                 | NP ORG                   | ADITIVO<br>ORG     | % DE<br>MEJO<br>RA DE<br>FLUJO | FLUJ<br>O                                | REC<br>H.  |            |
| V. EJEMPLAR HÍBRIDO CON NP DE ZEOLITA BETA Y ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS         |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 39  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | BET<br>A al<br>0,05<br>% |                          |                    | Sr(f6acac)2<br>al 0,058%       | 33%                                      | 51<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h (30<br>GFD)              | 99,61<br>% |
| VI.A EJEMPLAR CON SÓLO NP DE ZEOLITA BETA                                     |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 40  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | BET<br>A al<br>0,05<br>% |                          |                    |                                | 0%                                       | 38,59<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(22,7<br>GFD)      | 99,51<br>% |
| VI. EJEMPLAR HÍBRIDO CON NP DE NANOTUBO DE CARBONO Y ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS |                 |                        |                            |                          |                          |                    |                                |  |  |            |
| 41  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                          | NANOTU<br>BO al<br>0,05% |                    | Sr(f6acac)2<br>al 0,058%       | 72%                                      | 65,74<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(38,7<br>6<br>GFD) | 98,83<br>% |
| R42   | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                          | NANOTU<br>BO al<br>0,05% |                    | Ga(acac)3<br>al 0,04%          | 39%                                      | 53,55<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(31,5<br>GFD)      | 99,62<br>% |
| R43   | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                          | NANOTU<br>BO al<br>0,05% |                    | TMCmh al<br>0,06%              | 62%                                      | 62,05<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(36,5              | 97,37<br>% |

ES 2 639 212 T3

|  |                 |                        |                            |                        |                         |                          |                                |   |            | GFD) |
|--|-----------------|------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|---|------------|------|
| VI.A EJEMPLAR CON SÓLO NP DE NANOTUBO DE CARBONO                       |                 |                        |                            |                        |                         |                          |                                |   |            |      |
| R44  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                        | NANOTU<br>BO al<br>0,1% |                          | 26%                            | 48,45<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,5<br>GFD) | 99,64<br>% |      |
| N.º<br>de<br>ej.   | MPD             | TMC                    | RAZÓN<br>DE<br>MPD/T<br>MC | NP<br>AC               | NP ORG                  | ADITIVO<br>ORG           | % DE<br>MEJO<br>RA DE<br>FLUJO | FLUJ<br>O   | REC<br>H.  |      |
| VII. EJEMPLAR HÍBRIDO CON NP DE ZEOLITA FAU Y ADITIVOS ALCALINOTÉRREOS |                 |                        |                            |                        |                         |                          |                                |   |            |      |
| 45   | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | FAU<br>al<br>0,05<br>% |                         | Sr(f6acac)2<br>al 0,058% | 47%                            | 56,44<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(33,2<br>GFD) | 99,42<br>% |      |
| VIII. MEMBRANAS HÍBRIDAS CON LTA/ADITIVO/TMCmh (Referencia)            |                 |                        |                            |                        |                         |                          |                                |   |            |      |
| R46  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                         | Al(acac)3 al<br>0,04%    | 56%                            | 60,35<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(35,3<br>GFD) | 99,44<br>% |      |
| R47  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       | LTA<br>al<br>0,1<br>%  |                         | Al(acac)3 al<br>0,08%    | 63%                            | 62,56<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(36,8<br>GFD) | 98,81<br>% |      |
| R48  | MPD<br>al<br>3% | TMC<br>al<br>0,20<br>% | 15,0                       | LTA<br>al<br>0,1<br>%  |                         | Al(acac)3 al<br>0,08%    |                                | 82,62<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(48,6<br>GFD) | 98,37<br>% |      |
| R49  | MPD<br>al<br>3% | TMC<br>al<br>0,40<br>% | 7,25                       | LTA<br>al<br>0,1<br>%  |                         | Al(acac)3 al<br>0,08%    |                                | 76,33<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(44,9<br>GFD) | 98,69<br>% |      |
| R50  | MPD<br>al<br>5% | TMC<br>al<br>0,40<br>% | 12,5                       | LTA<br>al<br>0,1<br>%  |                         | Al(acac)3 al<br>0,08%    |                                | 60,35<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(35,5<br>GFD) | 99,13<br>% |      |
| R51  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                        | LTA al<br>0,05%         | Al(acac)3 al<br>0,04%    | 48%                            | 56,78<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(33,4<br>GFD) | 99,54<br>% |      |
| R52  | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3                       |                        | LTA al<br>0,1%          | Al(acac)3 al<br>0,08%    | 67%                            | 64,09<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(37,7<br>GFD) | 99,32<br>% |      |
| R53  | MPD<br>al<br>3% | TMC<br>al<br>0,20<br>% | 15,0                       |                        | LTA al<br>0,1%          | Al(acac)3 al<br>0,08%    |                                | 68,17<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(40,1<br>GFD) | 99,22<br>% |      |
| R54  | MPD<br>al<br>3% | TMC<br>al<br>0,40<br>% | 7,5                        |                        | LTA al<br>0,1%          | Al(acac)3 al<br>0,08%    |                                | 70,72<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(41,6<br>GFD) | 98,61<br>% |      |
| R55  | MPD<br>al       | TMC<br>al              | 25,0                       |                        | LTA al<br>0,1%          | Al(acac)3 al<br>0,08%    |                                | 63,24<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h                  | 99,30<br>% |      |

ES 2 639 212 T3

|     |                 |                        |      |                        |                 |   |     |   |            |
|-----|-----------------|------------------------|------|------------------------|-----------------|---|-----|---|------------|
|     | 5%              | 0,20<br>%              |      |                        |                 |   |     | h<br>(37,2<br>GFD)                                |            |
| R56 | MPD<br>al<br>5% | TMC<br>al<br>0,40<br>% | 12,5 |                        | LTA al<br>0,1%  | Al(acac)3 al<br>0,08%                                 |     | 49,81<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,3<br>GFD) | 99,32<br>% |
| R57 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Al(acac)3 al<br>0,04%<br>TMCmh al<br>0,02%, lote<br>2 | 41% | 54,06<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(31,8<br>GFD) | 99,51<br>% |
| R58 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        | LTA al<br>0,05% | Al(acac)3 al<br>0,04%<br>TMCmh al<br>0,02%, lote<br>2 | 35% | 51,68<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(30,4<br>GFD) | 99,58<br>% |
| R59 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |                        | LTA al<br>0,1%  | Ga(acac)3<br>al 0,08%                                 | 50% | 57,46<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(33,8<br>GFD) | 99,54<br>% |
| R60 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | fosfato de<br>tributilo al<br>0,03%                   | 19% | 45,73<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(26,9<br>GFD) | 99,60<br>% |
| R61 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | fosfato de<br>tributilo al<br>0,03%                   | 85% | 70,89<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(41,7<br>GFD) | 99,27<br>% |
| R62 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Pd(acac)2<br>a. 0,04%                                 | 4%  | 39,95<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,5<br>GFD) | 99,55<br>% |
| R63 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Hf(acac)4 al<br>0,07%                                 | 3%  | 39,61<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,3<br>GFD) | 99,44<br>% |
| R64 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Nd(f6acac)3<br>al 0,139%                              | 2%  | 39,27<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,1<br>GFD) | 99,35<br>% |
| R65 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Na(acac) al<br>0,029%                                 | -1% | 38,08<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(22,4<br>GFD) | 99,52<br>% |
| R66 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Yb(acac)3<br>al 0,06%                                 | -4% | 37,06<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(21,8<br>GFD) | 99,50<br>% |
| R67 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |                 | Er(acac)3 al<br>0,06%                                 | 9%  | 41,82<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,6<br>GFD) | 99,53<br>% |
| R68 | MPD<br>al       | TMC<br>al              | 13,3 | LTA<br>al              |                 | Zn(acac)2<br>al 0,03%                                 | 4%  | 39,78<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h                  | 99,58<br>% |

ES 2 639 212 T3

|     |                 |                        |      |                        |  |                                |     |   |            |
|-----|-----------------|------------------------|------|------------------------|--|--------------------------------|-----|---|------------|
|     | 4%              | 0,30<br>%              |      | 0,05<br>%              |  |                                |     | h<br>(23,4<br>GFD)                                |            |
| R69 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | K(acac) al<br>0,034%           | 6%  | 40,8<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,0<br>GFD)  | 99,66<br>% |
| R70 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Li(acac) al<br>0,024%          | 4%  | 39,95<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,5<br>GFD) | 99,63<br>% |
| R71 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Dy(acac)3<br>al 0,107%         | -9% | 35,02<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(20,6<br>GFD) | 99,46<br>% |
| R72 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Tb(acac)3<br>al 0,113%         | -4% | 36,72<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(21,6<br>GFD) | 99,51<br>% |
| R73 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Zr(acac)4 al<br>0,1%           | 11% | 42,5<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(25,0<br>GFD)  | 99,51<br>% |
| R74 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Ni(acac)2 al<br>0,087%         | -4% | 37,06<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(21,8<br>GFD) | 99,53<br>% |
| R75 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Sm(acac)3<br>al 0,111%         | 2%  | 39,1<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,0<br>GFD)  | 99,60<br>% |
| R76 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Mn(acac)3<br>al 0,092%         | 21% | 46,58<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(27,5<br>GFD) | 99,43<br>% |
| R77 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Mn(acac)2<br>al 0,093%         | 6%  | 40,8<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,0<br>GFD)  | 99,61<br>% |
| R78 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Fe(acac)3<br>al 0,04%          | 31% | 50,49<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,7<br>GFD) | 99,57<br>% |
| R79 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Sn(bu)2(aca<br>c)2 al<br>0,05% | 71% | 65,79<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(38,7<br>GFD) | 98,87<br>% |
| R80 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Cu(f6acac)2<br>al 0,04%        | 41% | 54,4<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(32,0<br>GFD)  | 99,24<br>% |
| R81 | MPD<br>al       | TMC<br>al              | 13,3 | LTA<br>al              |  | Co(acac)3<br>al 0,04%          | 12% | 42,84<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h                  | 99,50<br>% |

ES 2 639 212 T3

|                                     |                 |                        |      |                        |  |                              |     |   |            |
|-------------------------------------|-----------------|------------------------|------|------------------------|--|------------------------------|-----|---|------------|
|                                     | 4%              | 0,30<br>%              |      | 0,05<br>%              |  |                              |     | h<br>(25,2<br>GFD)                                |            |
| R82                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Pr(f6acac)3<br>al 0,09%      | 91% | 73,61<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(43,3<br>GFD) | 98,38<br>% |
| R83                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Zn(f6acac)2<br>al 0,06%      | 16% | 44,71<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(26,3<br>GFD) | 99,61<br>% |
| R84                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Cr(acac)3 al<br>0,04%        | 23% | 47,26<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(27,8<br>GFD) | 99,60<br>% |
| R85                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | In(acac)3 al<br>0,05%        | 16% | 44,71<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(26,3<br>GFD) | 99,37<br>% |
| R86                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | V(acac)3 al<br>0,05%         | 26% | 48,28<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,4<br>GFD) | 99,54<br>% |
| R87                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Sn(acac)2Cl<br>2 al 0,04%    | 8%  | 41,65<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,5<br>GFD) | 99,61<br>% |
| R88                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Ru(acac)3<br>al 0,05%        | 24% | 47,6<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,0<br>GFD)  | 99,65<br>% |
| R89                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | MoO2(acac)<br>2 al 0,038%    | 2%  | 39,1<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,0<br>GFD)  | 99,51<br>% |
| R90                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Cu(acac)2<br>al 0,03%        | 9%  | 41,82<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,6<br>GFD) | 99,39<br>% |
| R91                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Sn(t-<br>bu)2Cl2 al<br>0,03% | 5%  | 40,46<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(23,8<br>GFD) | 99,54<br>% |
| R92                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Cd8acac)2<br>al 0,04%        | 1%  | 38,93<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(22,9<br>GFD) | 99,58<br>% |
| R93                                 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 | LTA<br>al<br>0,05<br>% |  | Y(f6acac)3<br>al 0,172%      | 8%  | 41,48<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(24,4<br>GFD) | 97,28<br>% |
| VIII.B EJEMPLARES CON SOLO ADITIVOS |                 |                        |      |                        |  |                              |     |   |            |
| R94                                 | MPD             | TMC                    | 13,3 |                        |  | Al(acac)3 al                 | 34% | 51,34   | 99,38      |

ES 2 639 212 T3

|          |                 |                        |      |  |  |   |      |   |            |
|----------|-----------------|------------------------|------|--|--|---|------|---|------------|
|          | al<br>4%        | al<br>0,30<br>%        |      |  |  | 0,04%   |      | l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(30,2<br>GFD)          | %          |
| R95      | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Fe(acac) <sub>3</sub><br>al 0,084%                  | 90%  | 72,93<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(42,9<br>GFD) | 98,70<br>% |
| R96      | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Sn(bu) <sub>2</sub> (aca<br>c) <sub>2</sub> al 0,1% | 117% | 83,47<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(49,1<br>GFD) | 97,81<br>% |
| R97      | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Cu(f6acac) <sub>2</sub><br>al 0,085%                | 83%  | 70,21<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(41,3<br>GFD) | 98,98<br>% |
| R98      | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Co(acac) <sub>3</sub><br>al 0,086%                  | 47%  | 56,44<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(33,2<br>GFD) | 99,62<br>% |
| R99      | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Pr(f6acac) <sub>3</sub><br>al 0,18%                 | 46%  | 56,1<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h (33<br>GFD)       | 99,28<br>% |
| R10<br>0 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Zn(f6acac) <sub>2</sub><br>al 0,12%                 | 44%  | 55,42<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(32,6<br>GFD) | 99,63<br>% |
| R10<br>1 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Cr(acac) <sub>3</sub> al<br>0,086%                  | 37%  | 52,7<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h (31<br>GFD)       | 99,64<br>% |
| R10<br>2 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | In(acac) <sub>3</sub> al<br>0,1%                    | 38%  | 53,04<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(31,2<br>GFD) | 99,30<br>% |
| R10<br>3 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | V(acac) <sub>3</sub> al<br>0,1%                     | 28%  | 49,13<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,9<br>GFD) | 99,60<br>% |
| R10<br>4 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Sn(acac) <sub>2</sub> Cl<br>2 al 0,086%             | 27%  | 48,96<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(28,8<br>GFD) | 99,46<br>% |
| R10<br>5 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | Ru(acac) <sub>3</sub><br>al 0,092%                  | 23%  | 47,26<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(27,8<br>GFD) | 99,72<br>% |
| R10<br>6 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30<br>% | 13,3 |  |  | MoO <sub>2</sub> (acac)<br>2 al 0,076%              | 31%  | 50,15<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h<br>(29,5<br>GFD) | 99,53<br>% |
| R10<br>7 | MPD<br>al<br>4% | TMC<br>al<br>0,30      | 13,3 |  |  | Cu(acac) <sub>2</sub><br>al 0,06%                   | 19%  | 45,56<br>l/m <sup>2</sup> /<br>h                  | 99,48<br>% |

ES 2 639 212 T3

|      |           |              |      |  |  |   |     |                                      |        |
|------|-----------|--------------|------|--|--|---|-----|--------------------------------------|--------|
|      |           | %            |      |  |  |   |     | (26,8 GFD)                           |        |
| R108 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Sn(t-bu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> al 0,065% | 17% | 45,05 l/m <sup>2</sup> /h (26,5 GFD) | 99,07% |
| R109 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Cd(acac) <sub>2</sub> al 0,072%                 | 15% | 44,2 l/m <sup>2</sup> /h (26 GFD)    | 99,70% |
| R110 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Pd(acac) <sub>2</sub> al 0,077%                 | 15% | 44,03 l/m <sup>2</sup> /h (25,9 GFD) | 99,66% |
| R111 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Hf(acac) <sub>4</sub> al 0,013%                 | 12% | 43,18 l/m <sup>2</sup> /h (25,4 GFD) | 99,55% |
| R112 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Nd(f6acac) <sub>4</sub> al 0,13%                | 11% | 42,5 l/m <sup>2</sup> /h (25 GFD)    | 99,60% |
| R113 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Na(acac) al 0,029%                              | 11% | 42,5 l/m <sup>2</sup> /h (25 GFD)    | 99,44% |
| R114 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Yb(acac) <sub>3</sub> al 0,11%                  | 9%  | 41,82 l/m <sup>2</sup> /h (24,6 GFD) | 99,52% |
| R115 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Er(acac) <sub>3</sub> al 0,11%                  | 5%  | 40,29 l/m <sup>2</sup> /h (23,7 GFD) | 99,62% |
| R116 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Zn(acac) <sub>2</sub> al 0,065%                 | 4%  | 40,12 l/m <sup>2</sup> /h (23,6 GFD) | 99,48% |
| R117 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | K(acac) al 0,034%                               | 0%  | 38,42 l/m <sup>2</sup> /h (22,6 GFD) | 99,44% |
| R118 | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3 |  |  | Li(acac) al 0,024%                              | -1% | 37,91 l/m <sup>2</sup> /h (22,3 GFD) | 99,54% |

| N.º de ej.                              | MPD       | TMC          | RAZÓN DE MPD/TMC | NP ORG      | ADITIVO ORG                    | FLUJO a 1 h                          | Flujo a 47 h                         | RECH.  |
|---|-----------|--------------|------------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| IX. PRUEBA DE INCRUSTACIÓN (referencia) |           |              |                  |             |                                |                                      |                                      |        |
| 119                                     | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3             | LTA al 0,1% |                                | 38,25 l/m <sup>2</sup> /h (22,5 GFD) | 38,25 l/m <sup>2</sup> /h (22,5 GFD) | 98,50% |
| 120                                     | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3             |             | Ga(acac) <sub>3</sub> al 0,08% | 53,36 l/m <sup>2</sup> /h (30,8 GFD) | 35,53 l/m <sup>2</sup> /h (20,9 GFD) | 99,53% |
| 121                                     | MPD al 4% | TMC al 0,30% | 13,3             | LTA al 0,1% | Ga(acac) <sub>3</sub> al 0,08% | 54,23 l/m <sup>2</sup> /h (31,9 GFD) | 46,41 l/m <sup>2</sup> /h (27,3 GFD) | 99,42% |

ES 2 639 212 T3

| N.º de ej.   | MPD         | TMC          | RAZÓN DE MPD/TMC | NP ORG                   | ORGÁNICO FILTRADO              | FLUJO                                | RECH.                                |        |
|--|-------------|--------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| <b>X. MEJORAS CON TMCmh EN MEMBRANAS DE TFC</b>                                    |             |              |                  |                          |                                |                                      |                                      |        |
| 122  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0%, lote 1      | NO                             | 40,8 l/m <sup>2</sup> /h (24 GFD)    | 97,70%                               |        |
| 123  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,0094%, lote 1 | NO                             | 54,57 l/m <sup>2</sup> /h (32,1 GFD) | 99,60%                               |        |
| 124  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,028%, lote 1  | NO                             | 67,49 l/m <sup>2</sup> /h (39,7 GFD) | 98,60%                               |        |
| 125  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,031%, lote 1  | NO                             | 76,67 l/m <sup>2</sup> /h (45,1 GFD) | 96,20%                               |        |
| 126  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0%, lote 2      | NO                             | 29,24 l/m <sup>2</sup> /h (17,2 GFD) | 99,62%                               |        |
| 127  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,005%, lote 2  | NO                             | 34,85 l/m <sup>2</sup> /h (20,5 GFD) | 99,54%                               |        |
| 128  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,01%, lote 2   | NO                             | 43,86 l/m <sup>2</sup> /h (25,8 GFD) | 99,45%                               |        |
| 129  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,02%, lote 2   | NO                             | 50,15 l/m <sup>2</sup> /h (29,5 GFD) | 99,24%                               |        |
| 130  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,03%, lote 2   | NO                             | 50,32 l/m <sup>2</sup> /h (29,6 GFD) | 99,05%                               |        |
| 131  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,04%, lote 2   | NO                             | 52,36 l/m <sup>2</sup> /h (30,8 GFD) | 98,18%                               |        |
| 132  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,05%, lote 2   | NO                             | 52,87 l/m <sup>2</sup> /h (31,1 GFD) | 97,69%                               |        |
| 133  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,06%, lote 2   | NO                             | 53,04 l/m <sup>2</sup> /h (31,2 GFD) | 96,07%                               |        |
| 134  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,1%, lote 2    | NO                             | 63,58 l/m <sup>2</sup> /h (37,4 GFD) | 92,25%                               |        |
| 135  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,03%, lote 2   | SÍ                             | 44,88 l/m <sup>2</sup> /h (26,4 GFD) | 99,56%                               |        |
| 136  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             | TMCmh al 0,06%, lote 2   | SÍ                             | 54,23 l/m <sup>2</sup> /h (31,9 GFD) | 99,11%                               |        |
| N.º de ej.   | MPD         | TMC          | Razón de MPD/TMC | NP ORG                   | ADITIVO ORG                    | % DE AUMENTO DE FLUJO                | FLUJO                                | RECH.  |
| <b>XI. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TMC SOBRE EL AUMENTO DE FLUJO CON ADITIVO</b> |             |              |                  |                          |                                |                                      |                                      |        |
| R137   | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             |                          | Al(acac)3 al 0,1%              |                                      | 52,7 l/m <sup>2</sup> /h (31 GFD)    | 99,05% |
| R138   | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             |                          | Fosfato de tributilo al 0,062% |                                      | 54,06 l/m <sup>2</sup> /h (31,8 GFD) | 99,37% |
| R139   | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             |                          | Ga(acac)3 al 0,08%             |                                      | 54,4 l/m <sup>2</sup> /h (32 GFD)    | 99,64% |
| 140  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,3             |                          | Sr(f6acac)2 al 0,116%          |                                      | 54,74 l/m <sup>2</sup> /h (32,2 GFD) | 99,38% |
| R141   | MPD al 3,2% | TMC al 0,17% | 18,82            |                          | Al(acac)3 al 0,1%              | 76%                                  |                                      | 98,33% |
| R142   | MPD al 3,2% | TMC al 0,30% | 10,67            |                          | Al(acac)3 al 0,1%              | 80%                                  |                                      | 98,86% |
| R143   | MPD al 4%   | TMC al 0,17% | 23,53            |                          | Al(acac)3 al 0,1%              | 29%                                  |                                      | 95,23% |
| R144   | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,33            |                          | Al(acac)3 al 0,1%              | 102%                                 |                                      | 99,05% |
| R145   | MPD al 2,5% | TMC al 0,09% | 27,78            |                          | Fosfato de tributilo al 0,062% | 10%                                  |                                      | 99,32% |



ES 2 639 212 T3

|  |             |              |       |  |                                |      |                                      |        |
|--|-------------|--------------|-------|--|--------------------------------|------|--------------------------------------|--------|
| R146   | MPD al 2,5% | TMC al 0,30% | 8,33  |  | Fosfato de tributilo al 0,062% | 48%  |                                      | 99,19% |
| R147   | MPD al 2,5% | TMC al 0,50% | 5,00  |  | Fosfato de tributilo al 0,062% | 85%  |                                      | 98,92% |
| R148   | MPD al 4%   | TMC al 0,09% | 44,44 |  | Fosfato de tributilo al 0,062% | -28% |                                      | 91,64% |
| R149   | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,33 |  | Fosfato de tributilo al 0,062% | 44%  |                                      | 99,37% |
| R150   | MPD al 4%   | TMC al 0,50% | 8,00  |  | Fosfato de tributilo al 0,062% | 44%  |                                      | 99,00% |
| R151   | MPD al 2,5% | TMC al 0,10% | 25,00 |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 20%  |                                      | 99,00% |
| R152   | MPD al 2,5% | TMC al 0,20% | 12,50 |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 31%  |                                      | 99,11% |
| R153   | MPD al 2,5% | TMC al 0,30% | 8,33  |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 42%  |                                      | 99,48% |
| R154   | MPD al 2,5% | TMC al 0,40% | 6,25  |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 34%  |                                      | 99,32% |
| R155   | MPD al 2,5% | TMC al 0,50% | 5,00  |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 23%  |                                      | 99,22% |
| R156   | MPD al 4%   | TMC al 0,10% | 40,00 |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 29%  |                                      | 24,05% |
| R157   | MPD al 4%   | TMC al 0,20% | 20,00 |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 34%  |                                      | 99,37% |
| R158   | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,33 |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 28%  |                                      | 99,64% |
| R159   | MPD al 4%   | TMC al 0,40% | 10,00 |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 42%  |                                      | 99,50% |
| R160   | MPD al 4%   | TMC al 0,50% | 8,00  |  | Ga(acac)3 al 0,08%             | 57%  |                                      | 99,55% |
| 161  | MPD al 2,5% | TMC al 0,09% | 27,78 |  | Sr(f6acac)2 al 0,116%          | 1%   |                                      | 99,25% |
| 162  | MPD al 2,5% | TMC al 0,30% | 8,33  |  | Sr(f6acac)2 al 0,116%          | 53%  |                                      | 99,21% |
| 163  | MPD al 2,5% | TMC al 0,50% | 5,00  |  | Sr(f6acac)2 al 0,116%          | 46%  |                                      | 99,11% |
| 164  | MPD al 4%   | TMC al 0,09% | 44,44 |  | Sr(f6acac)2 al 0,116%          | 13%  |                                      | 23,38% |
| 165  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 13,33 |  | Sr(f6acac)2 al 0,116%          | 46%  |                                      | 99,38% |
| 166  | MPD al 4%   | TMC al 0,30% | 8,00  |  | Sr(f6acac)2 al 0,116%          | 34%  |                                      | 99,11% |
| XII. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE TMC SOBRE EL AUMENTO DE FLUJO DEL ADITIVO |             |              |       |  |                                |      |                                      |        |
| R167   | MPD al 6%   | TMC al 0,20% | 30,00 |  | Al(acac)3 al 0,05%             | 55%  | 63,92 l/m <sup>2</sup> /h (37,6 GFD) | 98,73% |
| R168   | MPD al 6%   | TMC al 0,30% | 20,00 |  | Ga(acac)3 al 0,05%             | 43%  | 59,16 l/m <sup>2</sup> /h (34,8 GFD) | 98,43% |
| R169   | MPD al 6%   | TMC al 0,30% | 20,00 |  | Fe(acac)3 al 0,05%             | 41%  | 58,14 l/m <sup>2</sup> /h (34,2 GFD) | 99,47% |
| R170   | MPD al 6%   | TMC al 0,30% | 20,00 |  | Cr(acac)3 al 0,08%             | 13%  | 46,75 l/m <sup>2</sup> /h (27,5 GFD) | 98,21% |

|      |           |              |       |  |                               |     |                                      |        |
|------|-----------|--------------|-------|--|-------------------------------|-----|--------------------------------------|--------|
| R171 | MPD al 6% | TMC al 0,30% | 20,00 |  | Fosfato de tributilo al 0,06% | 24% | 51,17 l/m <sup>2</sup> /h (30,1 GFD) | 99,51% |
| R172 | MPD al 6% | TMC al 0,30% | 20,00 |  | Fosfato de tributilo al 0,06% | 32% | 54,4 l/m <sup>2</sup> /h (32 GFD)    | 97,45% |

#### Sección E. Preparación y metodología de pruebas para las membranas de ejemplo.

##### Ejemplo de incrustación

5

##### Descripción de las nanopartículas usadas

LTA: Zeolita Linde tipo A de Nanoscape. Diámetro de 100 nm liofilizadas.

10 SiO<sub>2</sub>: Sílice Ludox

Cu MOF: Un complejo de estructura de soporte orgánica de metal preparado a partir de Cu y ácido trimésico tal como se describe en Science 283, 1148 (1999); Stephen S.-Y. Chui, *et al.* "[Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> A Chemically Functionalizable Nanoporous Material"

15

FAU: Zeolita Linde tipo Y tal como se describe en MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, volumen: 59, número: 1, páginas: 13-28, publicado: el 18 de abril de 2003 por Holmberg BA, Wang HT, Norbeck JM, Yan YS

20

Beta: Zeolita Beta tal como se describe en MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, volumen: 25, número: 1-3, páginas: 59-74, publicado: el 9 de diciembre de 1998 por Cambor MA, Corma A, Valencia S

##### Nanopartículas de la fase acuosa. Ejemplos 2-8, 16-18, 20, 21, 23-25, 37-40, 45-50, 57, 60-93

25 A una dispersión acuosa de nanopartículas se le añadieron MPD, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,06% en peso en agua DI. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC y se sonicó durante 10 minutos. A esta disolución se le añadió una disolución homogénea del aditivo molecular disuelto en un codisolvente aromático (xileno o mesitileno). La concentración final del codisolvente fue del 4% en peso en peso y la concentración de MPD, nanopartículas, TMC, y aditivo molecular se enumeran en las tablas.

30 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de polimerización interfacial.

35 Se vertió disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 min. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

40 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 min.

45 Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

##### Nanopartículas de la fase orgánica. Ejemplos 9-13, 15, 19, 22, 26-28, 35, 36, 41-44, 51-56, 58, 59, 119, 121

50 Se preparó una disolución acuosa de MPD, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,06% en peso en agua DI. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC y nanopartículas y se sonicó durante 30 minutos. A esta disolución se le añadió una disolución homogénea del aditivo molecular disuelto en un codisolvente aromático (xileno o mesitileno). La concentración final del codisolvente fue del 4% en peso en peso y la concentración de MPD, nanopartículas, TMC y aditivo molecular se enumera en las tablas.

55

Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de polimerización interfacial.

60 Se vertió disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la

membrana con montura y se dejó durante 1 min. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

5 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 min.

10 Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

15 Membranas sin nanopartículas. Ejemplos 14, 29-34, 94-118, 120, 126-136, 137-166

20 Se preparó una disolución acuosa de MPD, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,06% en peso en agua DI. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC y se sonicó durante 10 minutos. A esta disolución se le añadió una disolución homogénea del aditivo molecular disuelto en un codisolvente aromático (xileno o mesitileno). La concentración final del codisolvente fue del 4% en peso en peso y la concentración de MPD, TMC y aditivo molecular se enumera en las tablas.

25 Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de polimerización interfacial.

Se vertió disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 min. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura.

30 Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 min.

35 Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

40 Entonces puede calcularse el porcentaje de mejora de flujo en relación con una membrana de control compuesta por la misma concentración de MPD y TMC, sin nanopartículas o aditivos, como el aumento en LMH dividido entre los LMH del control.

45 Preparación de membrana a partir de TMC monohidrolizado. Ejemplos 1, 122-125.

50 Se preparó una disolución acuosa de MPD al 4,0% en peso, TEACSA al 4,5% en peso y SLS al 0,06% en peso en agua DI. También se preparó una disolución de Isopar G con TMC al 0,3% en peso y se sonicó durante 10 minutos que también contenía TMC monohidrolizado tal como se especifica en las tablas. Se dejó que la disolución de Isopar se asentara durante 1 hora antes de su uso.

Se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo plano sobre una placa de vidrio limpia. Entonces se colocó una montura acrílica sobre la superficie de la membrana, dejando una zona para que tuviera lugar la reacción de polimerización interfacial.

55 Se vertió disolución acuosa de MPD (50 ml) preparada tal como se describió anteriormente sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 1 min. Se drenó la disolución inclinando la montura hasta que no goteó disolución de la montura. Se quitó la montura, y se dejó horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para acabar el secado de la superficie de la membrana. Se volvió a colocar la membrana en una montura usando otra montura acrílica limpia y seca y se mantuvo horizontalmente durante 1 min.

60 Se vertió disolución orgánica (50 ml) sobre la superficie de la membrana con montura y se dejó durante 2 min. Se drenó la disolución inclinando la montura (verticalmente) hasta que no goteó disolución de la montura. Se retiró la montura acrílica y se mantuvo la membrana horizontalmente durante 1 minuto. Entonces se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

65

Véase la tabla X.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización interfacial para preparar una membrana de RO altamente permeable que comprende,  
5 poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa,
  - a) una primera disolución que contiene un monómero de poliamina y
  - 10 b) una segunda disolución que contiene un monómero de haluro de ácido polifuncional,  
con un compuesto aditivo molecular de un beta-dicetonato combinado con un metal que es un elemento seleccionado del grupo 2 de la tabla periódica (IUPAC) por lo que el compuesto aditivo molecular está presente en a) o b) o ambos durante la reacción de polimerización y recuperar una membrana de RO altamente permeable.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una de las disoluciones a) y b) contiene nanopartículas.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la poliamina se selecciona del grupo que consiste en diaminobenceno, triaminobenceno, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, ácido 1,3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol, xililen-diamina, etilendiamina, propilendiamina, piperazina y tris(2-diaminoetil)amina.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el haluro de ácido polifuncional se selecciona del grupo que consiste en cloruro de trimesoílo, cloruro de ácido trimetílico, cloruro de isoftaloílo y cloruro de tereftaloílo.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el beta-dicetonato es un acetoacetato.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la membrana de soporte porosa comprende nanopartículas.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las nanopartículas comprenden zeolitas.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las nanopartículas comprenden nanotubos de carbono.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los aditivos moleculares son una combinación de un beta-dicetonato combinado con un átomo de metal central seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos, y un cloruro de trimesoílo monohidrolizado disuelto en la fase orgánica.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el beta-dicetonato es un acetoacetato.
- 45 11. Membrana de ósmosis inversa preparada según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Método de purificación de agua salobre o agua de mar que comprende poner en contacto el agua salobre o agua de mar con una membrana de ósmosis inversa según la reivindicación 11.

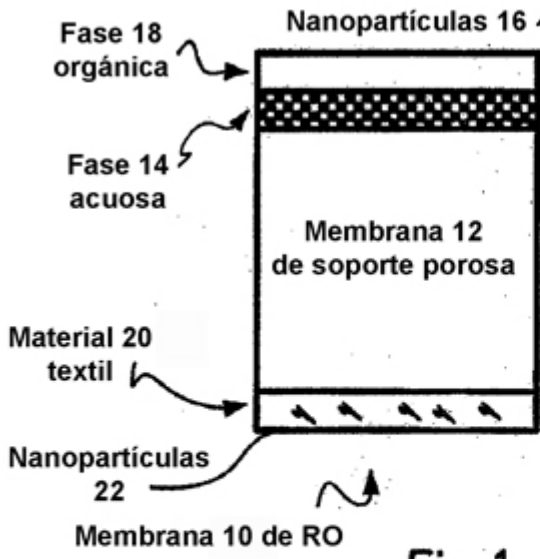


Fig. 1

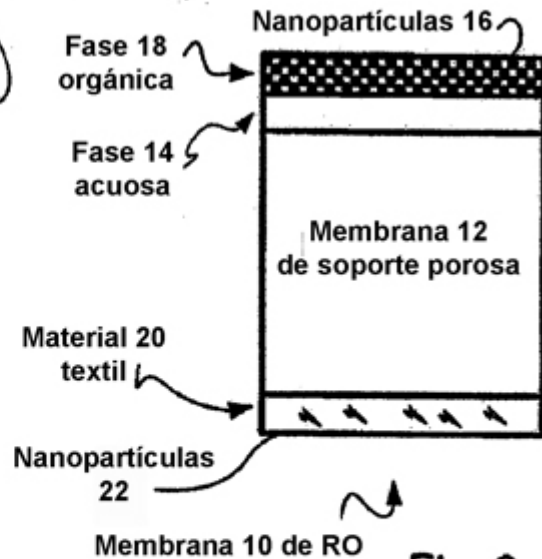


Fig. 2

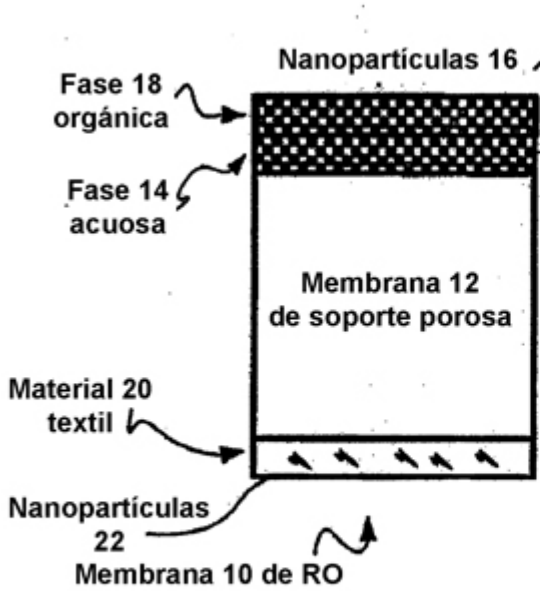


Fig. 3

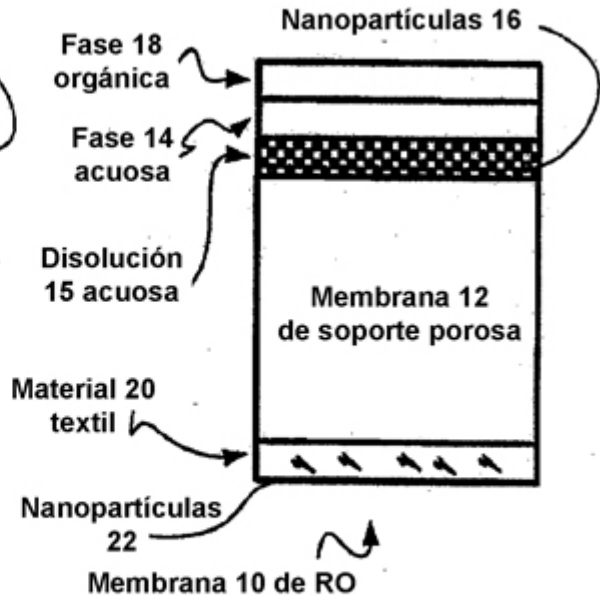


Fig. 4

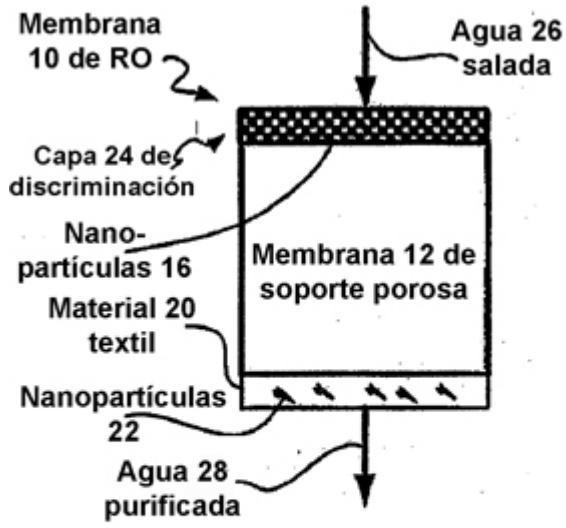


Fig. 5

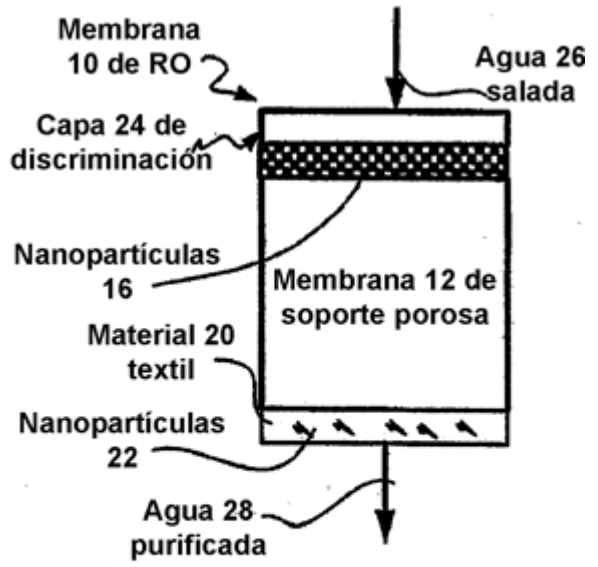


Fig. 6

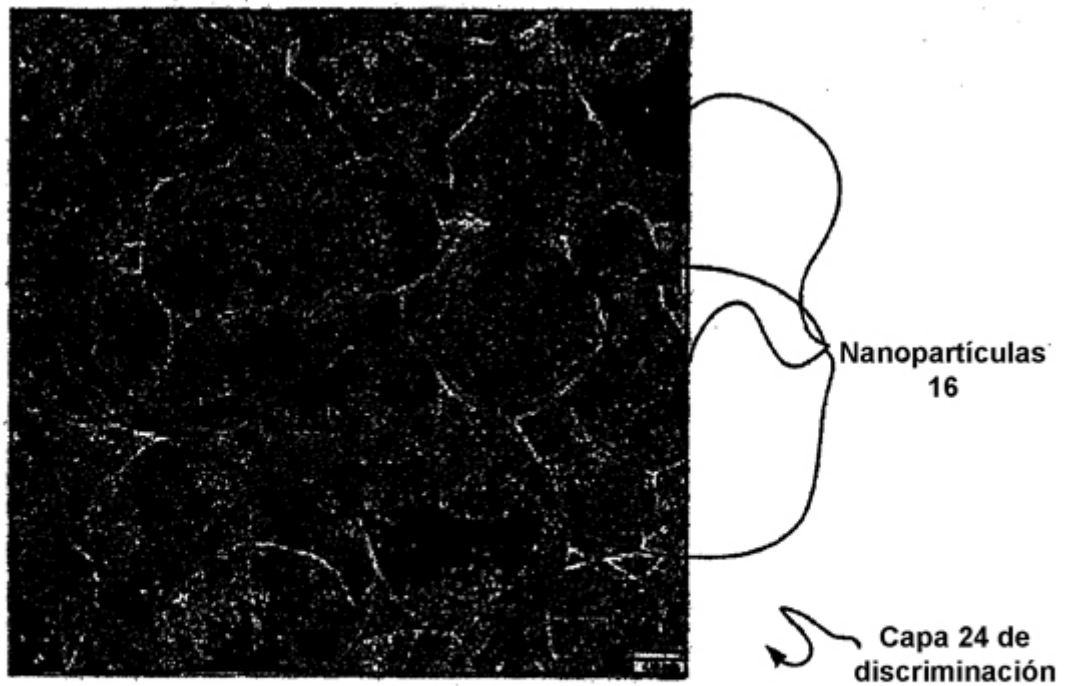


Fig. 7

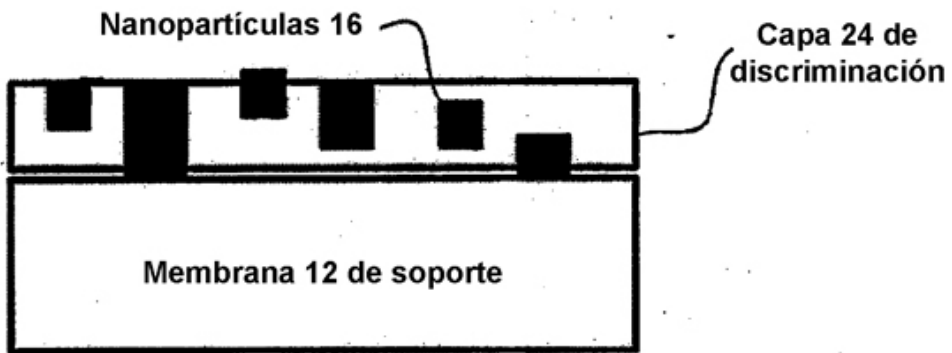


Fig. 8

Membrana 10 de RO

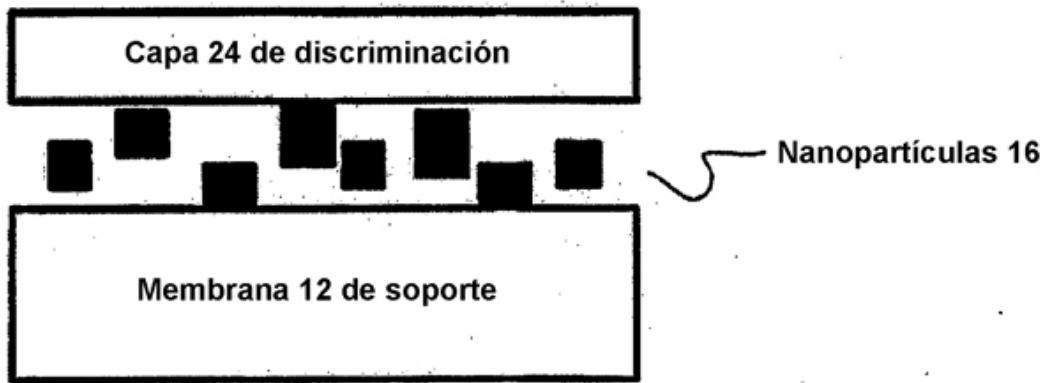


Fig. 9

Membrana 10 de RO



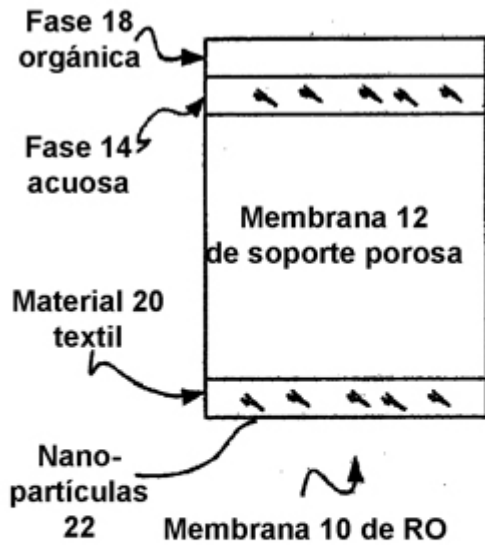


Fig. 10

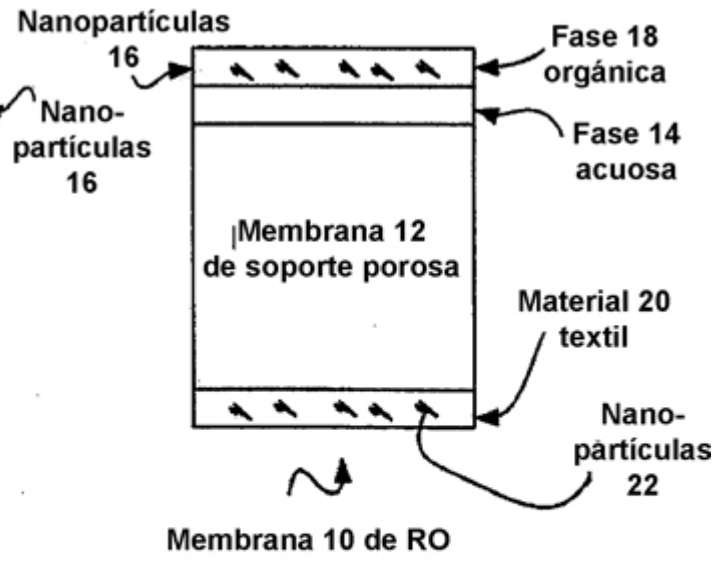


Fig. 11

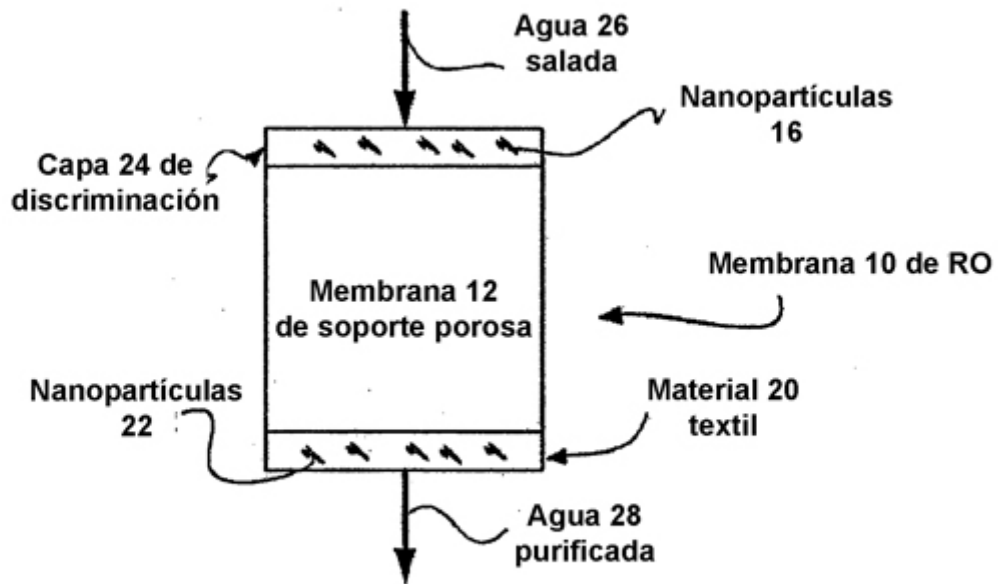


Fig. 12

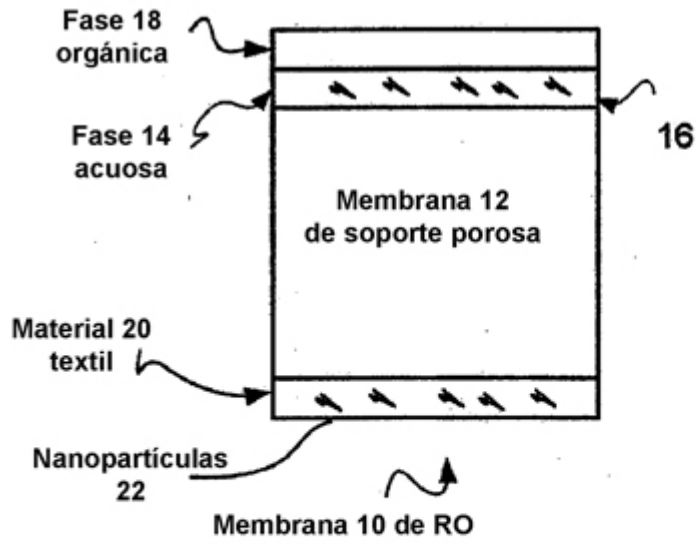


Fig. 13

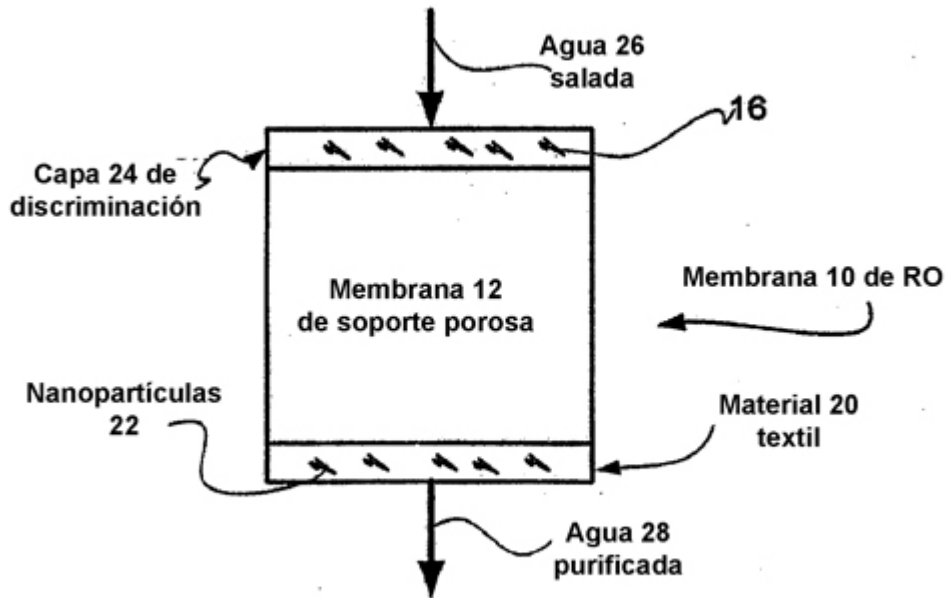


Fig. 14

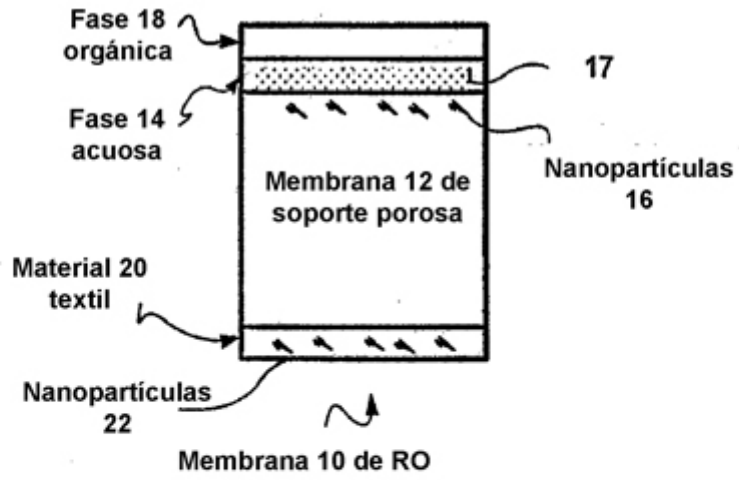


Fig. 15

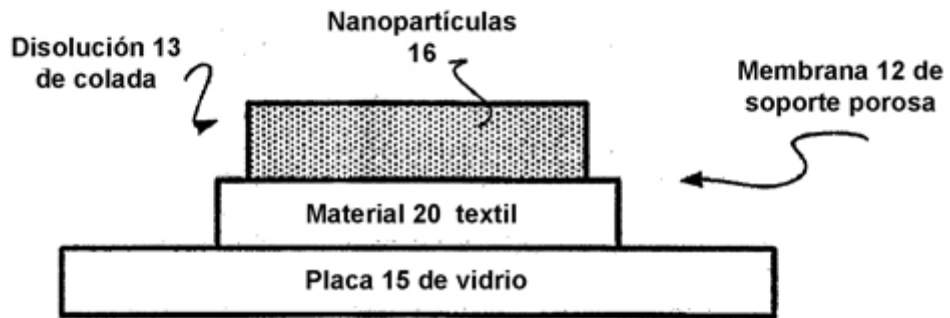


Fig. 16

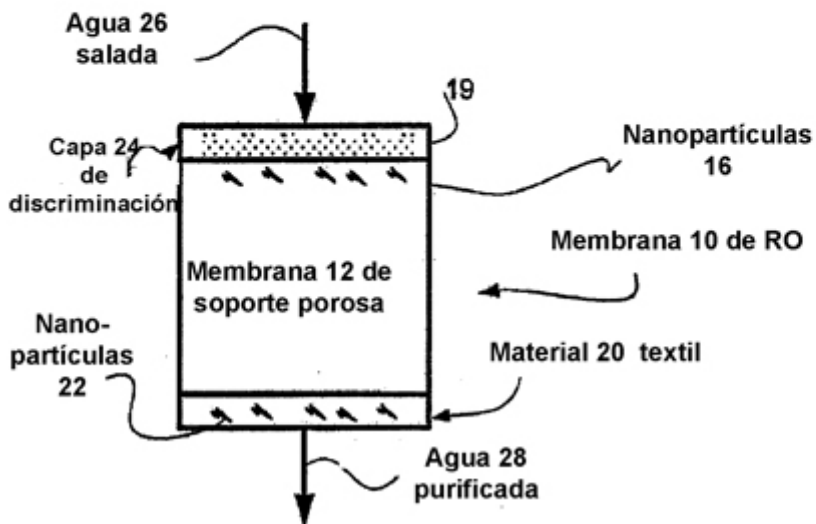


Fig. 17

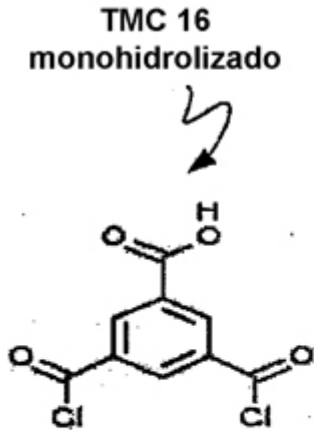


Fig. 18

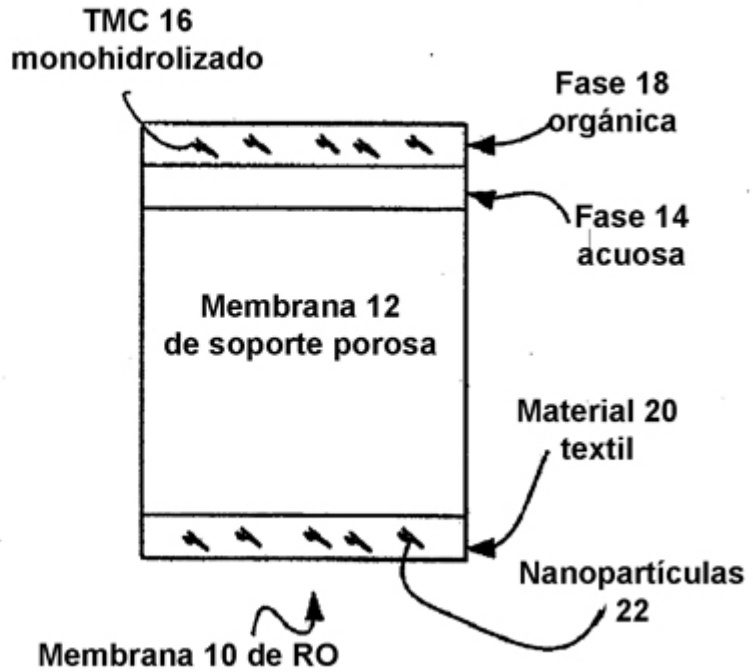


Fig. 19

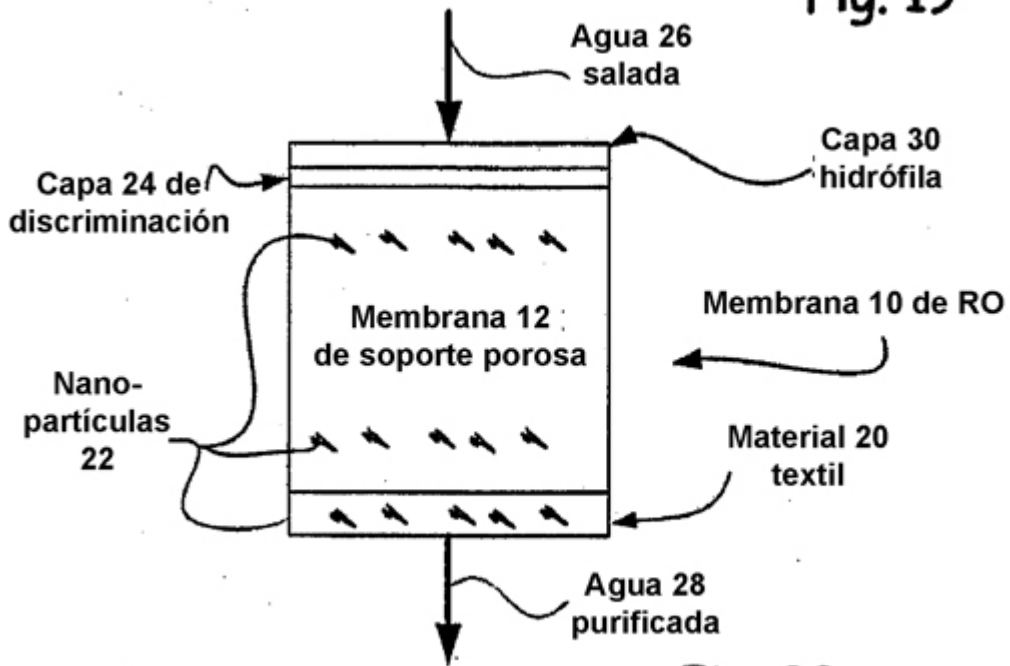


Fig. 20

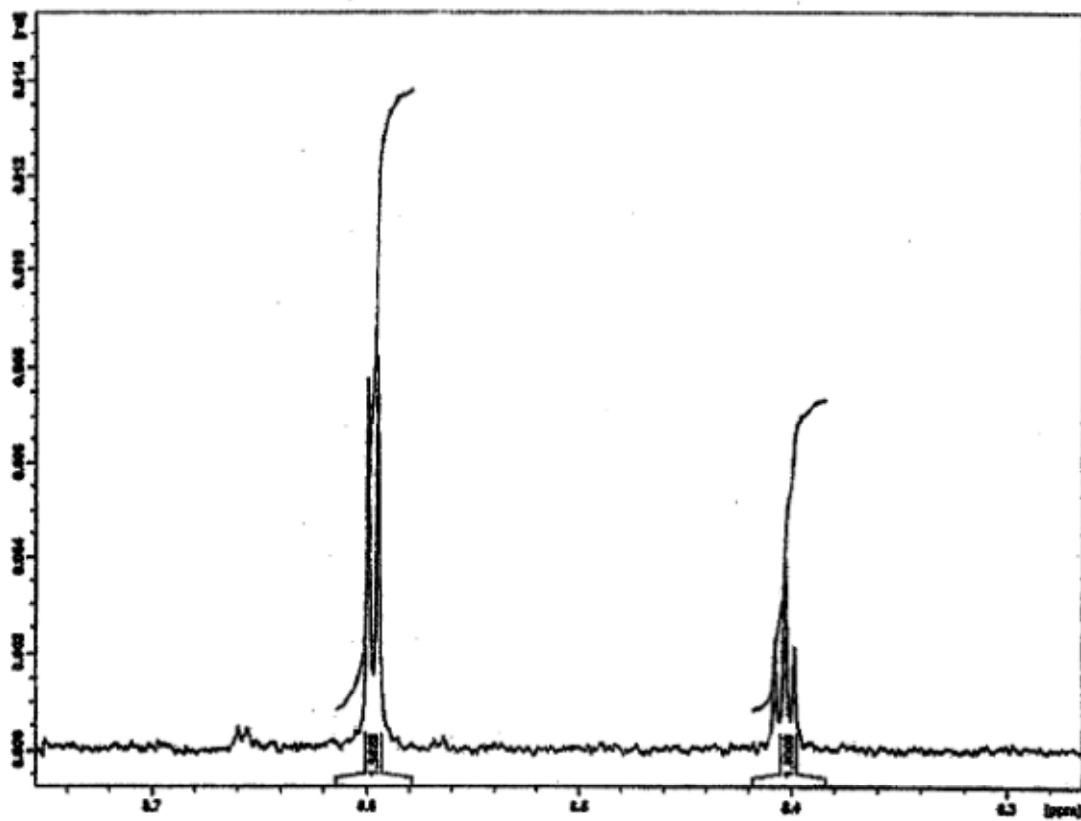


Fig. 21

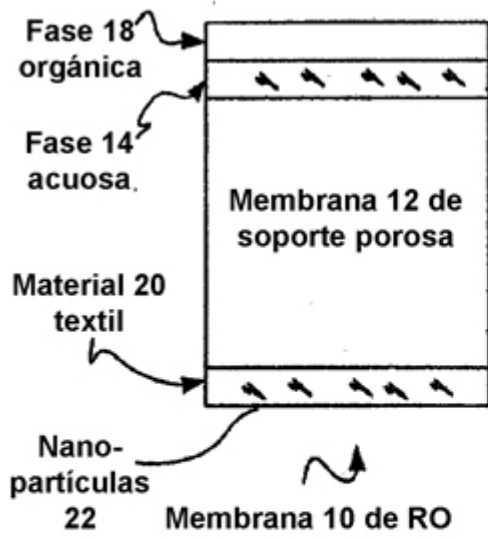


Fig. 22

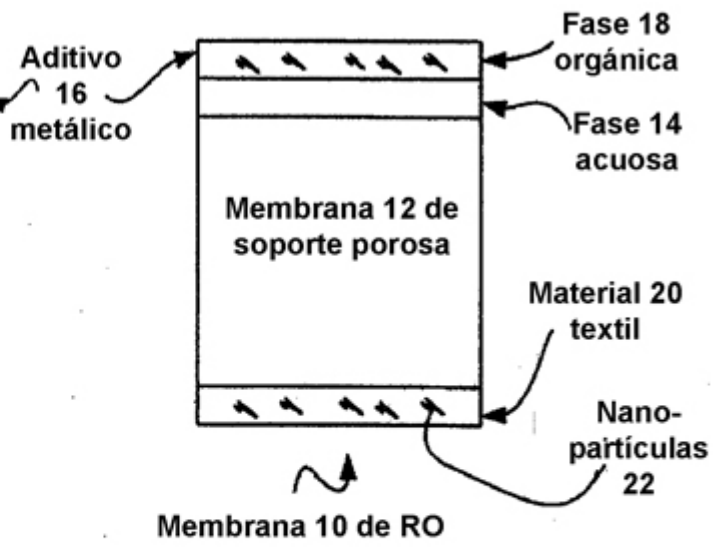


Fig. 23

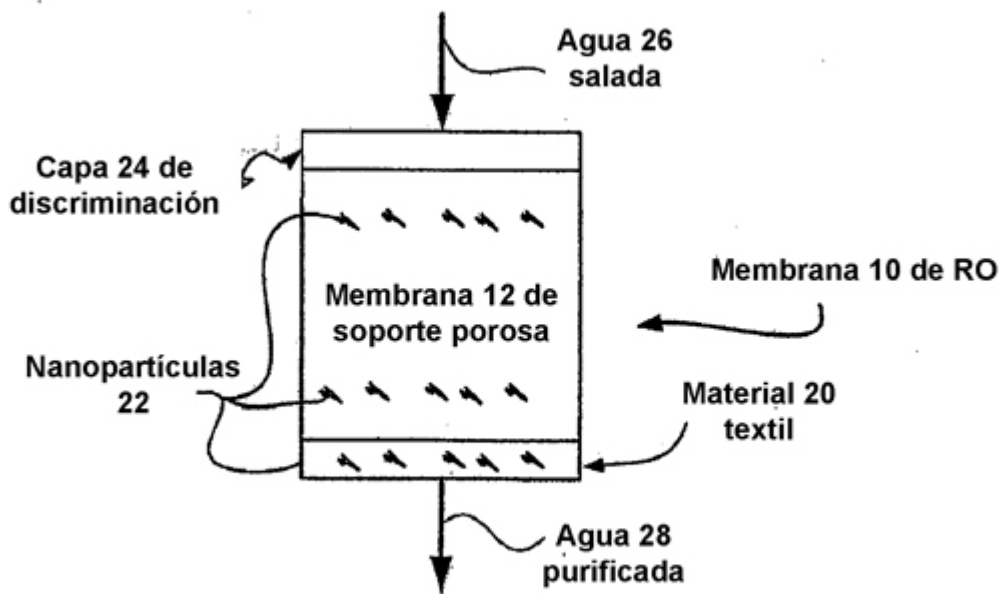


Fig. 24

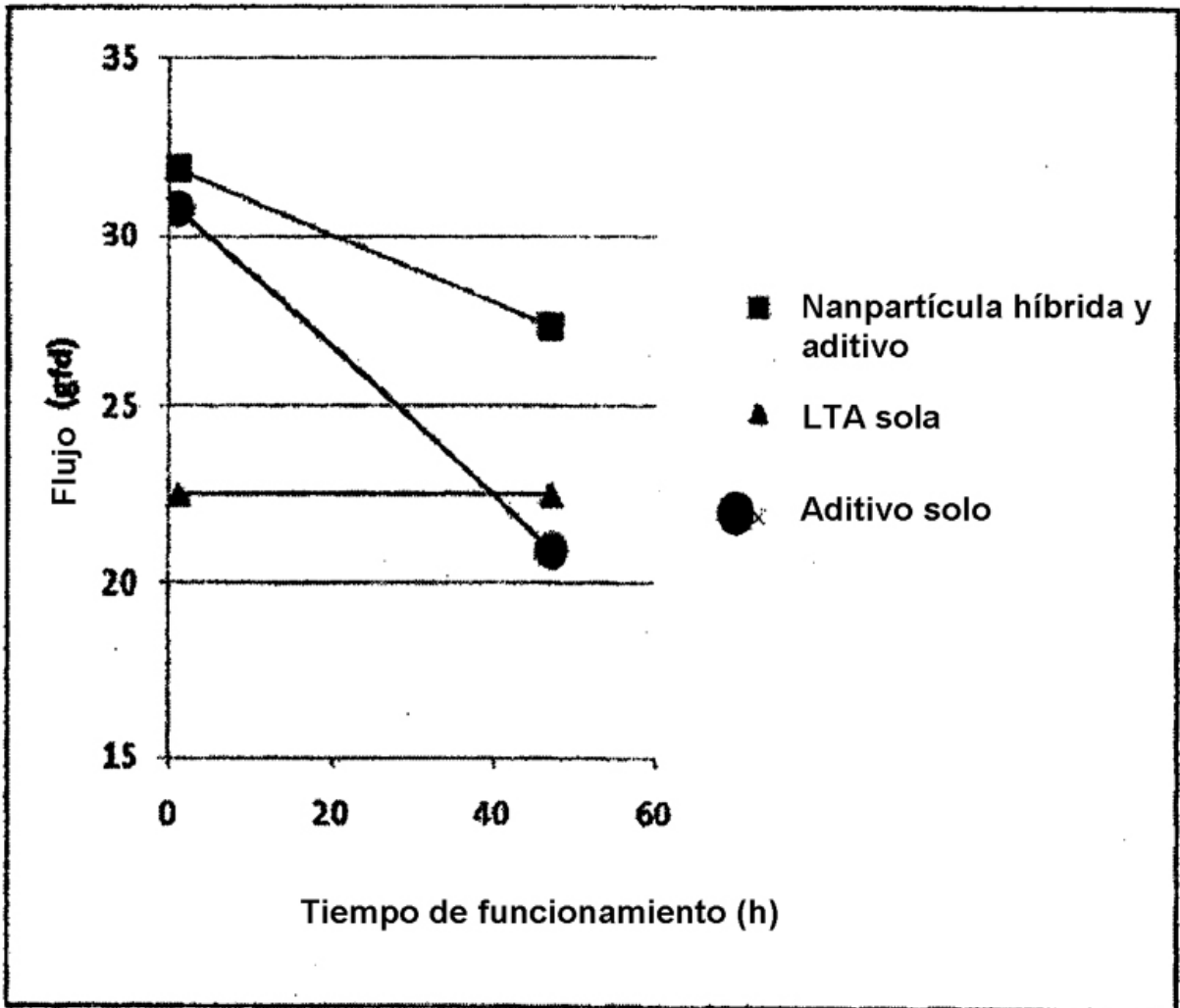


Fig. 25

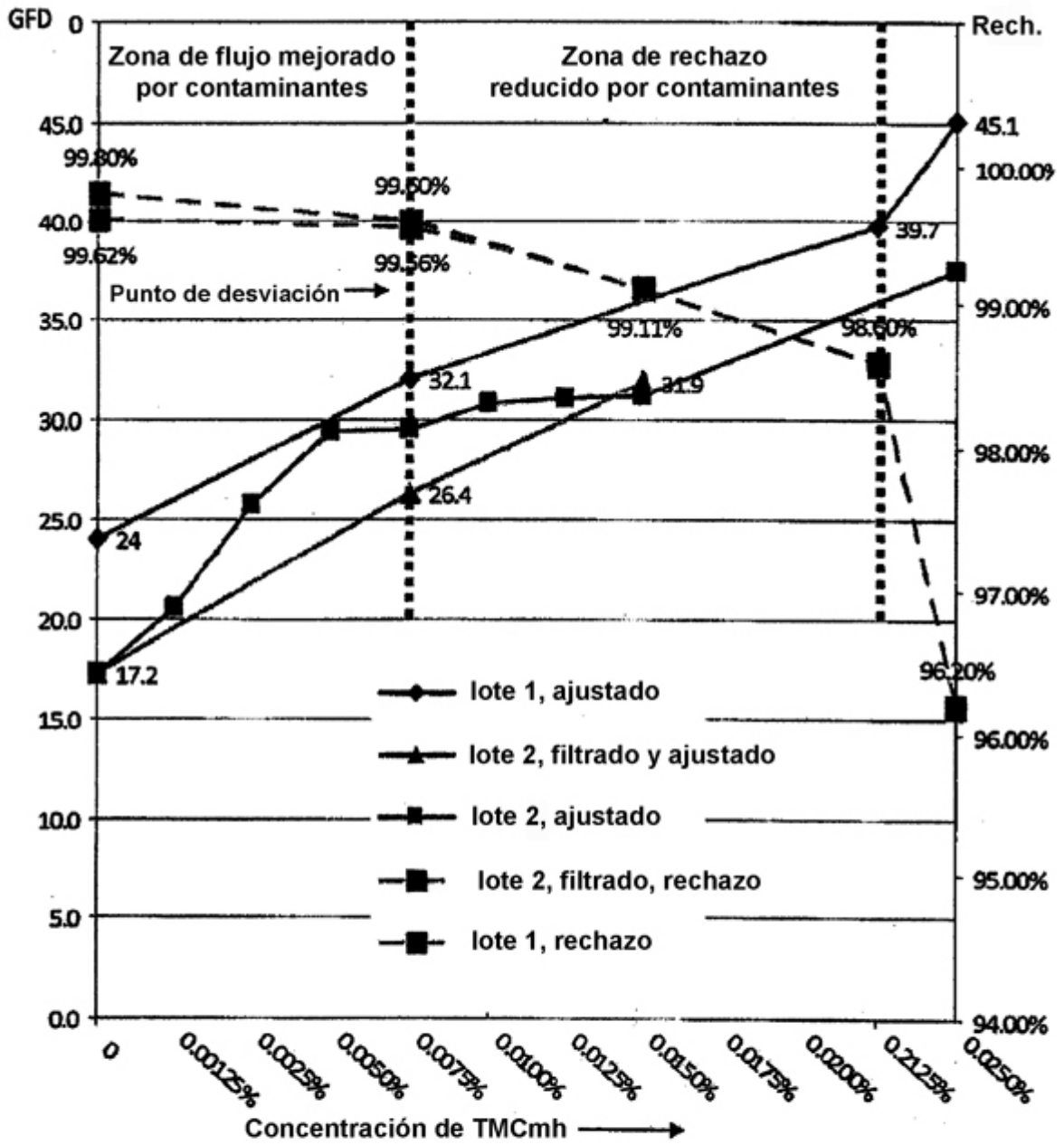


Fig. 26