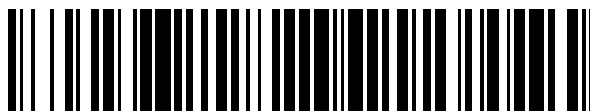


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 606**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22	(2006.01)
B01D 67/00	(2006.01)
B01D 69/08	(2006.01)
B01D 71/02	(2006.01)
B01D 71/42	(2006.01)
B29K 91/00	(2006.01)
B29K 23/00	(2006.01)
B29D 22/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2013 PCT/US2013/038567**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2013 WO13165866**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013 E 13722205 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2844368**

54 Título: **Uso de una membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca**

30 Prioridad:

01.05.2012 US 201261640756 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2020

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOROS, WILLIAM, J.;
XU, LIREN;
BRAYDEN, MARK, K.;
MARTINEZ, MARCOS, V. y
STEARNS, BRIEN, A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 744 606 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de una membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisoria de los Estados Unidos Núm. 61/640.756, presentada el 1 de mayo de 2012.

5 Esta solicitud se refiere generalmente a membranas de tamiz molecular de carbono, en particular a membranas de tamiz molecular de fibra de carbono hueca, y su uso para efectuar la separación entre una olefina y una parafina, específicamente para efectuar la separación de dos o más olefinas de una corriente de alimentación que comprende los dos olefinas y sus parafinas correspondientes (mismo número de átomos de carbono), es decir, etileno y propileno como olefinas y etano y propano como sus parafinas correspondientes, de acuerdo con las reivindicaciones. La corriente de alimentación puede contener uno o más de otros componentes gaseosos tales como hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, acetileno, metilacetileno, propadieno, acetaldehído, butano, 1,3-butadieno, oxígeno, nitrógeno y helio. La misma membrana de tamiz molecular de carbono se puede utilizar en una segunda separación para separar las olefinas de otros componentes de la corriente de alimentación que permanecen tras la separación de las parafinas.

10
15 Un número de corrientes de producto de hidrocarburos comprende una mezcla de alcanos (también denominados "parafinas") y alquenos (también denominados "olefinas") que oscilan de los que contienen un átomo de carbono (C_1) a los que contienen seis o más átomos de carbono (C_{6+}). La composición de la mezcla varía de acuerdo con los procedimientos utilizados para convertir una materia prima en una corriente de producto de hidrocarburos, con un craqueador de vapor que da una composición de mezcla diferente que la deshidrogenación de propano. Cuando se desea eliminar de la corriente de producto una fracción que incluye etano y componentes tales como metano, etileno, hidrógeno y propano, típicamente se emplea la tecnología convencional denominada "destilación criogénica". Véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos (US) 6.705.113. Una desventaja de la destilación criogénica a escala comercial es el requisito de uso de una cantidad de energía significativa y un gasto de capital considerable.

20
25 Como alternativa a la separación a través de destilación criogénica, la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos (US) 2002/0053284 (Koros et al.) desvela una membrana de matriz mixta capaz de separar un componente gaseoso deseado de mezclas gaseosas, especialmente dióxido de carbono (CO_2) a partir de mezclas que incluyen CO_2 y metano. La membrana comprende entidades de tamizado molecular de carbono separadas, pequeñas, o partículas encapsuladas o incorporadas en una membrana polimérica. La entidad de tamizado molecular se deriva de la pirólisis de cualquier material polimérico adecuado que resulte en una estructura carbonizada amorfa. Los materiales precursores poliméricos adecuados para la pirólisis se pueden preparar en cualquier forma conveniente, tal como láminas, tubos, fibras huecas, o polvo. Las partículas de tamiz molecular de carbono preferidas, preparadas por pirólisis de poliimidadas aromáticas o partículas celulósicas, tiene un diámetro menor que dos micrómetros (μm). Las temperaturas de pirólisis oscilan de la temperatura de descomposición de un polímero hasta su temperatura de grafitización (aproximadamente $3000^\circ C$) siendo típicas de $250^\circ C$ a $2500^\circ C$ y prefiriéndose de $450^\circ C$ a $800^\circ C$. La carbonización del polvo precursor polimérico a una morfología estructural y composición de carbono específica implica el control del protocolo de calentamiento con tres variables críticas: puntos de ajuste de temperatura, velocidades a las que se alcanzan los puntos de ajuste de temperatura ("rampa") y la cantidad de tiempo en los puntos de ajuste de temperatura ("remojo"). Los tiempos de remojo oscilan hasta 10 horas, siendo típico un mínimo de una hora. Véase también el documento US 6.562.110 (Koros et al.) para las enseñanzas relacionadas con un cuerpo pirolizado hecho de un precursor seleccionado del grupo que consiste en polieterimidadas, poliimidadas, 6FDA/BPDA-DAM, 6FDA-6FpDA y 6FDA/IPDA. 6FDA significa bis(anhídrido ftálico) hexafluoro isopropilideno o 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etilideno]-1,3-isobenzofurandiona; IPDA significa isopropilidenedianilina; DAM significa 2,4,6-trimetil-3,3-fenilendiamina; BPDA significa dianhídrido 3,3', 4,4'-bifeniltetracarboxílico; y 6FpDA significa 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina.

30
35
40
45 La Solicitud de acuerdo con el Tratado de Cooperación de Patentes (WO) 2010/042602 (Hosseini et al.) proporciona enseñanzas relativas a las mezclas de polímeros y mezclas de polímeros carbonizados, con un polímero basado en monómeros que contienen un grupo imidazol (por ejemplo, poli-2,2'-(1,3-fenileno)-5,5'-bibencilimidazol (PBI)) junto con un segundo polímero tal como una poliimida (por ejemplo, MATRIMID™ 5128 también denominada dianhídrido poli-[3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico o una poliimida que contiene grupos de 6FDA), una polisulfona, una polietersulfona, un poliariolato, poliestireno, una policetona, una polietercetona o una poliamida-imida para efectuar la separación de metano (CH_4), hidrógeno (H_2) y CO_2 .

50
55 El documento US 4.690.873 (Makino et al.) desvela un material de separación de gases que tiene un coeficiente de permeabilidad de CO_2 deseable y que comprende un polímero imida aromático. El polímero imida aromático según se informa también exhibe selectividad en la separación de otros gases tales como oxígeno, hidrógeno, vapor de agua, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno uno de otro.

El documento WO 2010/042602 (Hosseini et al.) proporciona enseñanzas relacionadas con una composición que incluye una mezcla de un primer polímero que tiene monómeros que contienen cada uno un grupo imidazol, y un segundo polímero (por ejemplo, una poliimida o una poliamida-imida), en la que cualquiera o ambos de los primeros y segundos polímeros está reticulado. La mezcla puede convertirse en una composición carbonizada, una membrana

polimérica o una membrana de carbono (ya sea en forma de una lámina plana o una fibra hueca). Las membranas poliméricas y de carbono se pueden utilizar para separar y purificar gases o líquidos. Las poliimidas ilustrativas incluyen poliimidas convencionales y fluoradas, tales como las comercializadas como MATRIMID™ 5218 y las que contienen grupos tales como grupos de 6FDA. Una membrana de carbono se puede utilizar para la separación de CO₂/CH₄. La carbonización de una membrana puede llevarse a cabo a través de pirólisis de un precursor de mezcla de polímeros o una película transparente al vacío (por ej., 0,1 milibares a 10 milibares).

Véase también, el documento WO 2011/053403 con relación a un procedimiento para producir membranas de tamiz molecular de carbono en atmósferas controladas. El documento US 5.234.471 se refiere a membranas de separación de gases de poliimida para el enriquecimiento de dióxido de carbono. El documento WO 01/34283 se refiere a un procedimiento para separar el CO₂ del gas natural, incluyendo poner en contacto una mezcla de CO₂ y gas natural con un primer lado de una membrana de carbono con el fin de hacer que una porción de la mezcla pase a través de la membrana a un lado del permeado, en el que la mezcla se enriquece en CO₂ durante la mezcla en el primer lado. Véase también, por ejemplo, Lagorsse *et al*, "Aging study of carbon molecular sieve membranes", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, (20071126), vol. 310, Núm. 1-2, págs. 494 — 502; Vincent C. Geiszler *et al*, "Effects of Polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, (19960101), vol. 35, Núm. 9, págs. 2999 — 3003; Clausi D. T. *et al*, "Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, (20000301), vol. 167, Núm. 1, págs. 79 — 89; Liren Xu *et al*, "Matrimid-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 380, Núm. 1, págs. 138 — 147; Hayashi J-I *et al*, "Separation of Ethane/Ethylene and Propane/Propylene Systems with a carbonized BPDA-pp'ODA Polyimide Membrane", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, (19960101), vol. 35, Núm. 11, págs. 4176 — 4181; Kiyono M *et al*, "Effect of polymer precursors on carbon molecular sieve structure and separation performance properties", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 48, Núm. 15, págs. 4432 — 4441; Yoshino M *et al*, "Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from an asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA-DDBT copolyimide", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, (20030415), vol. 215, Núm. 1-2, págs. 169 — 183; Saufi S M *et al*, "Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, (20040101), vol. 42, Núm. 2, págs. 241 — 259; Kiyono M *et al*, "Effect of pyrolysis atmosphere on separation performance of carbon molecular sieve membranes", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 359, Núm. 1-2, págs. 2 — 10; Fuertes A B *et al*, "Carbon composite membranes from Matrimid and Kapton polyimides for gas separation", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER 10 SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 33, Núm. 1-3, págs. 115 — 125.

Los materiales de membranas poliméricas encuentran uso en procedimientos en los que una mezcla de gases de alimentación entra en contacto con el lado corriente arriba de una membrana, lo que resulta en una mezcla de permeado en el lado corriente abajo de la membrana con una mayor concentración de uno de los componentes en la mezcla de alimentación que la composición de la mezcla del gas de alimentación original. Al mantener un diferencial de presión entre los lados corriente arriba y corriente abajo, se proporciona una fuerza impulsora para la permeación. El lado corriente abajo puede mantenerse a un vacío (presión subatmosférica) o a cualquier presión por debajo de la presión del lado corriente arriba.

El rendimiento de la membrana, a menudo caracterizado por el flujo de un componente de gas a través de la membrana, puede expresarse como una cantidad denominada permeabilidad (P), que es un flujo normalizado por la presión y el espesor de un componente dado. Se puede lograr la separación de una mezcla de gases por una membrana que permite una velocidad de permeación más rápida de un componente (es decir, mayor permeabilidad) sobre la de otro componente. La eficiencia de la membrana en el enriquecimiento de un componente sobre otro componente en una corriente de permeado puede expresarse como una cantidad denominada selectividad (una relación de las permeabilidades de los componentes del gas a través de la membrana, es decir, P_A/P_B , en la que A y B son los dos componentes).

Existe un deseo para la separación de olefinas de las parafinas presentes en una corriente de alimentación que contiene al menos dos olefinas, y parafinas correspondientes. También existe un deseo para la separación de tales olefinas de otros componentes de una corriente de alimentación después de una separación de olefina/parafina.

La presente invención forma parte de una divulgación más amplia, que se refiere a un procedimiento para preparar una membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca, tal procedimiento comprende una serie de etapas secuenciales como sigue:

a. Usando una combinación de condiciones de hilado, convertir una solución de hilado en una membrana de fibra hueca, la solución de hilado comprende de 15 por ciento en peso (% en peso) a 35% en peso, preferentemente de 20% en peso a 30% en peso de una poliimida, de 20% en peso a 85% en peso, preferentemente de 40% en peso a 60% en peso, de disolventes solubles en agua de baja volatilidad seleccionados del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y sus combinaciones, de 0% en peso a 10% en peso, preferentemente de 0% en peso a 6,5% en peso, de no disolventes no volátiles seleccionados del grupo que consiste en nitrato de litio,

poli(vinilpirrolidona) y sus combinaciones de 0% en peso a 40 % en peso, preferentemente de 10% en peso a 30% en peso, de no disolventes solubles agua volátiles seleccionados del grupo que consiste en etanol, metanol, propanol, agua y sus combinaciones, y de 0 % en peso a 85% en peso, preferentemente de 5% en peso a 15% en peso, de disolventes orgánicos solubles en agua volátiles seleccionados de tetrahidrofurano, acetona y sus combinaciones, cada % en peso basándose en el peso total de la solución de hilado, y cuando se suman para una solución de hilado es igual a 100 % en peso;

b. Pirolicar la membrana de fibra hueca a una temperatura dentro de un intervalo de 450 grados centígrados (°C) a 900 °C, preferentemente de 500 °C a 550 °C, usando un gas de purga que comprende un gas inerte y oxígeno, el oxígeno está presente en una cantidad de mayor que 0 moles por millón de moles de gas de purga a menor o igual que 50 moles por millón de moles de gas de purga, el gas de purga fluye a una velocidad dentro de un intervalo de 2 centímetros por minuto (cm/min) a 100 cm/min, preferentemente de 5 cm/min a 25 cm/min; y

c. Someter la membrana de fibra hueca pirolizada a un tratamiento de post-pirólisis que comprende acondicionar la membrana de fibra hueca pirolizada en una atmósfera que está sustancialmente libre de agua, vapor de agua, compuestos orgánicos gaseosos y líquidos orgánicos durante un período de tiempo de al menos 72 horas después del enfriamiento a partir de la temperatura de pirólisis final a temperatura ambiente antes de la exposición a gas de alimentación.

La combinación anterior de etapas secuenciales produce una membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca que tiene una permeación de etileno de al menos 0,1 unidades de permeación de gas, una permeación de propileno de al menos 0,1 unidades de permeación de gas, a condición de que la permeación de etileno sea de al menos 2 veces la permeación de etano y la permeación de propileno sea de al menos 4 veces la permeación de propano y a condición además de que la permeación de propileno sea de al menos 1,5 veces la permeación de etano. La membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca anterior se puede usar para efectuar la separación de olefina/parafina, así como para la separación de tales olefinas a partir de una corriente de alimentación que contiene tales olefinas y sus parafinas correspondientes tras una etapa de separación de olefina/parafina.

La combinación de las condiciones de hilado para la etapa c. comprende una caudal de hilado por línea de hilo dentro de un intervalo de 50 a 500 mililitros por hora (ml/hr), un caudal de fluido en perforación dentro de un intervalo de 50 a 500 ml/h, una temperatura de la hilera dentro de un intervalo de 20°C a 90°C, preferentemente de 50°C a 70°C, una temperatura de enfriamiento en agua dentro de un intervalo de 0°C a 65°C, preferentemente de 20°C a 50°C, un espacio de aire dentro de un intervalo de 0,1 centímetro (cm) a 50 cm, preferentemente de 1 cm a 30 cm, y un índice de utilización de fibra dentro de un intervalo de 1 a 100 metros por minuto (M/min), preferentemente de 5 M/min a 50 M/min.

En algunos aspectos, la etapa c secuencial se produce bajo una presión subatmosférica dentro de un intervalo de 0,1 Pascales a 2000 Pascales y por un período de tiempo de al menos 12 horas. La pirólisis de la etapa b comprende las subetapas de la siguiente manera:

1). Calentar la membrana de fibra hueca a la temperatura; y

2). Mantener la membrana de fibra hueca calentada a una temperatura máxima dentro del intervalo durante un período de tiempo dentro de un intervalo de 1 minuto a 500 minutos. El intervalo es preferentemente de 500°C a 560°C, más preferentemente de 545°C a 555°C.

La presente invención es un procedimiento para efectuar la separación de al menos dos olefinas a partir de una mezcla gaseosa que comprende dichas al menos dos olefinas en mezcla con sus correspondientes parafinas y opcionalmente hidrógeno gaseoso, dicho procedimiento comprende interponer el tamiz molecular de carbono de fibra hueca preparado como se describe anteriormente en un flujo de la mezcla gaseosa en condiciones suficientes para causar al menos que una porción de cada una de las dos olefinas pase a través del tamiz mientras que bloquea el paso de al menos una porción de una de las parafinas correspondientes a través del tamiz. En el procedimiento de la invención, las dos olefinas son etileno y propileno y las parafinas correspondientes son etano y propano.

En algunas realizaciones, el procedimiento anterior para efectuar la separación de al menos dos olefinas a partir de una mezcla gaseosa que comprende dichas olefinas en mezcla con sus parafinas correspondientes se modifica para acomodar el tratamiento de una mezcla gaseosa que comprende también al menos un componente gaseoso adicional seleccionado a partir de un grupo que consiste en acetileno, hidrógeno, propadieno y metilacetileno y las condiciones son suficientes para causar al menos que una porción del componente gaseoso adicional y al menos una porción de las olefinas pasen a través del tamiz mientras que bloquea el paso de al menos una porción de las parafinas correspondientes a través del tamiz. Una variación preferida del procedimiento modificado comprende una etapa adicional en la que los gases que pasan a través del tamiz se someten a una segunda separación utilizando el mismo tamiz molecular de fibra de carbono hueca preparado como se describe anteriormente o un segundo tamiz molecular de fibra de carbono hueca preparado como se describe anteriormente, dicha segunda separación se produce bajo condiciones suficientes para causar que al menos una porción del componente gaseoso adicional pase a través del tamiz molecular de carbono de fibra hueca mientras que bloquea el paso de al menos una porción de las olefinas a través del tamiz molecular de fibra de carbono hueca.

Breve descripción de la figura

La Figura (Fig.) 1 es una ilustración esquemática de un esquema de flujo de procedimiento que muestra una combinación de tres unidades de membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca MI, M2 y M3 en combinación con un reactor de hidrogenación de acetileno (R_{xr}) y dos unidades de destilación ("Dest. de Desmetanizador" y "Dest. de Divisor de Olefinas") y corrientes de alimentación asociados y corrientes de producto o de salida de cada una de dichas unidades y el reactor.

Los disolventes solubles en agua de baja volatilidad adecuados se seleccionan de un grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y sus combinaciones.

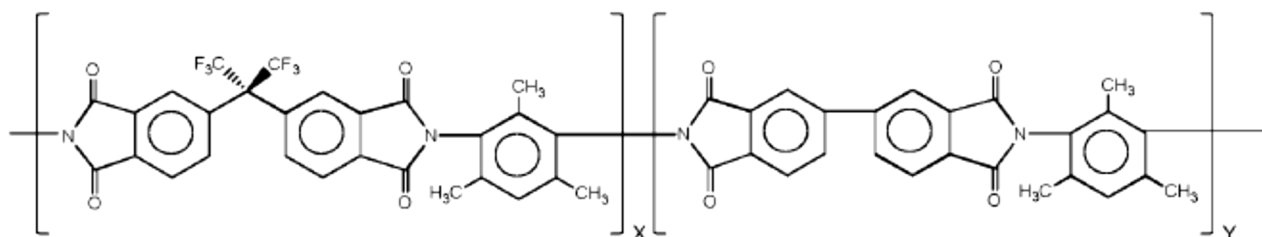
Los no disolventes no volátiles adecuados se seleccionan de un grupo que consiste en nitrato de litio, poli(vinilpirrolidona) y sus combinaciones.

Los no disolventes solubles en agua volátiles adecuados se seleccionan de un grupo que consiste en etanol, metanol, propanol, agua y sus combinaciones.

Los disolventes orgánicos solubles en agua volátiles adecuados se seleccionan de tetrahidrofurano, acetona y sus combinaciones.

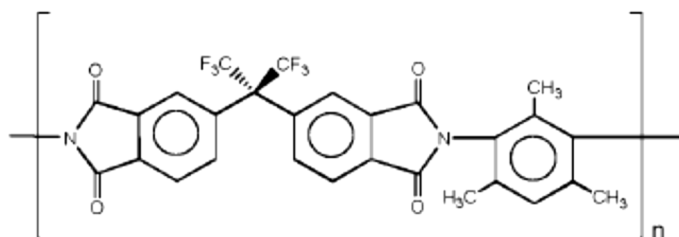
La poliimida es adecuadamente una poliimida convencional y fluorada. Las poliimidas deseables contienen al menos dos restos diferentes seleccionados de 2,4,6-trimetil-1,3-fenileno diamina (DAM), oxidialina (AOD), dimetil-3,7-diaminodifenilhofofen-5,5'-dióxido (DDBT), ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA), 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenileno diamina (dureno), meta-fenilendiamina (m-PDA), 2,4-diaminotolueno (2,4-DAT), tetrametilmetilendianalina (TMMDA), ácido 4,4'-diamino-2,2'-bifenil disulfónico (BDSA); 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etiliden]-1,3-isobenzofurandiona (6FDA), dianhídrido 3,3',4,4'-bifenil tetracarboxílico (BPDA), dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico (NTDA), y dianhídrido benzofenona tetracarboxílico (BTDA), siendo preferidos dos o más de 6FDA, BPDA y DAM.

Una poliimida particularmente útil, designada como 6FDA/BPDA-DAM, se puede sintetizar a través de procedimientos térmicos o químicos de una combinación de tres monómeros: DAM; 6FDA, y BPDA, cada uno comercialmente disponible, por ejemplo, de Sigma-Aldrich Corporation. La Fórmula 1 a continuación muestra una estructura representativa para 6FDA/BPDA-DAM, con un potencial para ajustar la relación entre X e Y para calibrar las propiedades del polímero. Tal como se utiliza en los ejemplos a continuación, una proporción 1:1 de componente X y componente Y puede también abreviarse como 6FDA/BPDA(1:1)-DAM.



Fórmula 1. Estructura química de 6FDA/BPDA-DAM

Una segunda poliimida particularmente útil, designada como 6FDA-DAM carece de BPDA de manera tal que Y es igual a cero en la Fórmula 1 anterior. La Fórmula 2 a continuación muestra una estructura representativa para esta poliimida.



Fórmula 2. Estructura química de 6FDA-DAM

Una tercera poliimida útil es MATRIMID™ 5218 (Huntsman Advanced Materials), una poliimida comercialmente disponible que es un copolímero de dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico y 5(6)-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3,3-trimetilindano (BTDA-DAPI).

Las membranas de fibra hueca preferidas del precursor polimérico, las fibras huecas tal como se producen, pero no pirolizadas, están sustancialmente libre de defectos. "Libre de defectos" significa que la selectividad de un par de gas, típicamente oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂), a través de una membrana de fibra hueca es de al menos 90 por ciento de la selectividad para el mismo par de gas a través de una película densa preparada a partir de la misma composición que la utilizada para hacer la membrana de fibra hueca del precursor polimérico. A modo de ilustración, un polímero 6FDA/BPDA(1:1)-DAM tiene una selectividad O₂/N₂ intrínseca (también denominada "selectividad de película densa") de 4,1, mientras que las fibras 6FDA/BPDA(1:1)-DAM preparadas como en el Ejemplo 1 a continuación tienen una selectividad O₂/N₂ de 4,8. La selectividad de fibra de 4,8 está muy por encima del umbral libre de defectos dado que el 90% de 4,1 es 3,7.

Las fibras huecas y las membranas de fibras huecas se pueden preparar por procedimientos convencionales, especialmente procedimientos de coextrusión, incluyendo, por ejemplo, un procedimiento de hilado en húmedo de chorro seco (en el que existe un espacio de aire entre la punta de la hilera y el baño de coagulación o enfriamiento) o un procedimiento de hilado en húmedo (con una distancia de espacio de aire de cero). La sección de ejemplos a continuación ilustra con mayor detalle un procedimiento de hilado en húmedo de chorro seco adecuado preferido para uso en la presente invención.

Las membranas de carbono, a menudo denominadas tamices moleculares de carbono, ya sea en forma de una lámina o una fibra hueca, se forman a través de pirólisis de precursores poliméricos. Su estructura porosa permite la permeabilidad (productividad en términos de efectuar la separación de, por ejemplo, gases), mientras que su red de tamizado molecular proporciona una discriminación eficiente de tamaño y forma de moléculas (selectividad). Además, las membranas de carbono tienen suficiente estabilidad química y térmica para su uso en la presente invención.

Las condiciones de pirólisis influyen en las propiedades físicas de la membrana de carbono y, en consecuencia, se seleccionan con cuidado. Los precursores poliméricos se pueden carbonizar bajo diversas condiciones de purga de gas inerte o de vacío, preferentemente en condiciones de purga de gas inerte, para la pirólisis de vacío, preferentemente a bajas presiones (por ejemplo, menos de 0,1 milibares). Cualquier medio de soporte adecuado para soportar el precursor de membrana y dar lugar a una membrana de carbono puede utilizarse durante la pirólisis incluyendo intercalado entre dos mallas de alambre metálico o el uso de una placa de malla de acero inoxidable en combinación con alambres de acero inoxidable como se describe a continuación. La sección de ejemplos a continuación contiene dos protocolos de calentamiento ilustrativos de hasta 500 grados centígrados (°C) y hasta 550°C con velocidades de calentamiento especificadas típicamente controladas por una función de rampa del horno. Un tiempo de permanencia a la temperatura final (por ejemplo 550°C) de dos horas proporciona resultados satisfactorios. Después, las membranas se enfrían y se recuperan como se describe a continuación.

Las propiedades de permeación de gas de una membrana pueden determinarse por experimentos de permeación de gas. Dos propiedades intrínsecas tienen utilidad en la evaluación de rendimiento de la separación de un material de membrana: su "permeabilidad", una medida de la productividad intrínseca de la membrana; y su "selectividad", una medida de la eficiencia de separación de la membrana. Una típicamente determina la "permeabilidad" en Barrer (1 Barrer=10⁻¹⁰ [cm³ (STP) cm]/[cm² s cmHg]), calculado como el flujo (n_i) dividido por la diferencia de presión parcial entre la membrana corriente arriba y corriente abajo (Δp_i), y multiplicado por el espesor de la membrana (l).

$$P_i = \frac{n_i l}{\Delta p_i}$$

Otro término, "permeación", se define en la presente como la productividad de las membranas de fibra hueca asimétrica y típicamente se mide en Unidades de Permeación de Gas (GPU) (1 GPU=10⁻⁶ [cm³ (STP)]/[cm² s cmHg]), que se determina por división de la permeabilidad por el espesor de la capa de separación de membrana eficaz.

$$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{n_i}{\Delta p_i}$$

Finalmente, "selectividad" se define en la presente como la capacidad de permeabilidad de un gas a través de la membrana o permeación con relación a la misma propiedad de otro gas. Se mide como una relación sin unidades.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{\left(\frac{P_i}{l}\right)}{\left(\frac{P_j}{l}\right)}$$

- Un polvo polimérico sirve preferentemente como un material de partida para la preparación de membranas de carbono de los diversos aspectos de la presente invención. El polvo polimérico se puede formar, por ejemplo, por la molienda de un polvo de poliimida utilizando la metodología convencional. Alternativamente, las películas poliméricas pueden formarse por solución de colada de una solución de poliimida mediante metodología convencional tal como por colada en un espesor de vidrio plano con un aplicador de película de polímero de espesor variable. Las poliimidadas adecuadas pueden formarse, por ejemplo, por la reacción de dianhídridos adecuados con diaminas, preferentemente un anhídrido aromático con una amina aromática a través de reacciones de condensación para formar una poliimida aromática. Las poliimidadas aromáticas tienen estructuras de cadena principal rígidas con alto punto de fusión y altas temperaturas de transición vítrea (por ejemplo, en exceso de 200°C).
- La membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca de olefina-parafina preparada como se describe en la presente como un número de utilidades prácticas, uno de los cuales es el emplazamiento y el uso de un módulo de membrana que contiene la membrana antes que una unidad de desmetanizador comúnmente utilizada por la industria petroquímica. Tal uso tiene un potencial para ahorros de capital y operativos significativos en la purificación de etileno y propileno.
- Como se señaló anteriormente, la Fig. 1 es una ilustración esquemática de un esquema de flujo de procedimiento que incorpora el uso de una combinación de tres unidades de membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca M1, M2 y M3 en combinación con un reactor de hidrogenación de acetileno (R_{xr}) y dos unidades de destilación ("Dest. de Desmetanizador" y "Dest. de Divisor de Olefinas") y corrientes de alimentación asociados y corrientes de producto o de salida de cada una de dichas unidades y el reactor. El esquema de flujo del procedimiento difiere de un esquema de flujo de procedimiento convencional que comienza con el mismo flujo uno y utiliza al menos cuatro unidades de destilación (nominalmente una para desmetanización o "Dest. de Desmetanizador", una para desmetanización o "Dest. de Desmetanizador", una para la purificación de etileno o "Divisor de C₂" y una para la purificación de propileno o "Divisor de C₃"). La unidad de divisor de C₃ puede comprender dos o más columnas de destilación debido al número de etapas necesarias para efectuar la separación de propano y propileno debido a su volatilidad o puntos de ebullición muy similares. La ilustración esquemática de la Fig. 1 muestra sólo dos columnas de destilación, una para desmetanización, igual o casi igual que en el esquema de flujo de procedimiento convencional, y una para efectuar una división de olefinas en lugar del Divisor de C₂ y Divisor de C₃ del esquema de flujo de procedimiento convencional.
- En la Fig. 1, la Corriente 1 contiene hidrógeno (H₂), metano (CH₄), etano, etileno y acetileno (C₂), y propano, propileno, metilacetileno, y propadieno (C₃). La Corriente 1 tipifica la más liviana de dos fracciones de "gas craqueado" de una unidad de producción de etileno (no mostrado), cuya fracción a menudo se refiere como una corriente superior de una unidad de despropanizador. Las plantas construidas durante el período comprendido entre aproximadamente 1990 hasta la fecha para el craqueo principalmente de materias primas líquidas ("plantas de craqueo de nafta") o una mezcla de alimentaciones ("plantas flexicracker") tienen típicamente un despropanizador (no mostrado) como su primera columna de purificación.
- Cuando se utiliza una membrana para efectuar una separación, una porción, que se refiere como "permeado", pasa a través de la membrana, mientras que otra porción, que se refiere como "retenido", en gran parte, si no completamente, no logra pasar a través de la membrana. Para la unidad de membrana M1, el permeado, designado como "CORRIENTE 2", contiene metilacetileno (C₃H₄ o "MA"), y propadieno (C₃H₄ o "PD") y el retenido, designado como "CORRIENTE 3", contiene hidrógeno (H₂), metano (CH₄), etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆), acetileno (C₂H₂), propileno (C₃H₆), y propano (C₃H₈).
- La CORRIENTE 3 sirve como una corriente de alimentación a un "reactor de hidrogenación de acetileno" con el fin de eliminar acetileno, que se considera una impureza producto en un producto de etileno final. La salida del reactor (R_{xr}), designada como "CORRIENTE 4", contiene típicamente menos que una parte por millón de partes en peso de C₂H₂ con base en el peso total de la CORRIENTE 4.
- La CORRIENTE 4 sirve como una corriente de alimentación a la unidad de membrana M2, que contiene preferentemente el mismo material de tamiz molecular de carbono de fibra hueca que M1, para efectuar la separación de H₂ como permeado o CORRIENTE 5 de los componentes restantes de la CORRIENTE 4 como retenido para producir la CORRIENTE 6 que tiene muy poco H₂, preferentemente no tiene.
- La CORRIENTE de alimentación 6 a la unidad de membrana M3, que nuevamente contiene preferentemente el mismo material de tamiz molecular de carbono de fibra hueca que M1, para efectuar una separación de olefina-parafina en la que las olefinas (C₂H₄ y C₃H₆) están presentes en el permeado o CORRIENTE 7 y parafinas (CH₄, C₂H₆ y C₃H₈) están presentes como retenido M3 o CORRIENTE 10.
- La CORRIENTE de alimentación de 7 a una unidad de destilación de un divisor de olefinas para efectuar la separación de la CORRIENTE 7 en la CORRIENTE 8 (C₂H₄) y la CORRIENTE 9 (C₃H₆). La CORRIENTE de alimentación 10 en una unidad de destilación de desmetanizador para efectuar la separación de la CORRIENTE 10 en la CORRIENTE 11 (CH₄) y la CORRIENTE 12 (C₂H₆ y C₃H₈). Aunque no se muestra, la CORRIENTE 11 CH₄ puede enviarse a un sistema de gas de escape para ser utilizada como combustible, mientras que la corriente combinada de etano y propano puede enviarse a un horno de etileno como un material de alimentación reciclado para producir gas craqueado adicional.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan ningún aspecto de la presente invención.

Ejemplo (Ej.) 1

5 Sintetizar 6FDA/BPDA-DAM en forma de polvo por condensación de dianhídridos 6FDA y BPDA con diamina (DAM) en una relación de dianhídridos a diamina de 1:1. La síntesis es una reacción de dos etapas en la que la primera etapa produce un ácido poliámico de alto peso molecular a baja temperatura (~5°C), y la segunda etapa o de imidización química seguida por una etapa de secado post-química a 210°C bajo vacío da 6FDA/BPDADAM. Véase Qiu et al., *Macromolecules* 2011, 44, 6046.

Se seca el polvo de 6FDA/BPDA-DAM en un horno de vacío funcionando a una temperatura fijada de 110°C durante 12 horas para eliminar la humedad y los disolventes volátiles residuales.

10 Preparar una solución de hilado visualmente homogénea mediante la colocación de una combinación de 25 por ciento en peso (% en peso) de 6FDA/BPDA-DAM, 43% en peso de N-metil-2-pirrolidona (NMP), 22% en peso de etanol y 10% en peso de tetrahidrofurano (THF), cada % en peso basándose en el peso total del hilado, en una botella de vidrio Qorpak™ sellada con una tapa de politetrafluoroetileno (Teflon™) y la colocación de la botella sellada sobre un rodillo funcionando a una velocidad de 5 revoluciones por minuto (rpm) durante un período de 15 días.

15 Cargar la solución homogénea en una bomba de jeringa de 500 mililitros (ml) y permitir a la solución desgasificar durante la noche por calentamiento de la bomba a una temperatura de punto de ajuste de 50°C usando una cinta de calentamiento.

20 Cargar fluido de perforación (80% en peso de NMP y 20% en peso de agua, con base en el peso total del fluido de perforación) en una bomba de jeringa de 100 ml separada y luego co-extruir la solución y el fluido de perforación a través de una hilera que opera a un caudal para cada uno de 100 mililitros por hora (ml/hr), filtrando el fluido de perforación y la solución en línea entre las bombas de entrega y la hilera utilizando filtros metálicos de 40 µm y 2 µm. Llevar a cabo control de la temperatura usando termopares y cinta de calentamiento colocada en la hilera, filtros de solución y bomba de solución a una temperatura de punto de ajuste de 70°C.

25 Después de pasar a través de un espacio de aire de dos centímetros (cm), sumergir las fibras nacientes formadas por la hilera en un baño de enfriamiento en agua (50°C) y permitir que las fibras se separen en fases. Recoger las fibras usando un tambor de polietileno de 0,32 metros (M) de diámetro que pasa sobre guías de TEFLON y que opera a una velocidad de recogida de cinco metros por minuto (M/min). Cortar las fibras del tambor, enjuagar las fibras al menos cuatro veces en baños de agua separados en un lapso de 48 horas. Colocar las fibras enjuagadas en recipientes de vidrio y llevar a cabo intercambio de disolvente tres veces con metanol durante 20 minutos y después con hexano durante 10 minutos antes de recuperar las fibras y secar bajo vacío a una temperatura de ajuste de 110°C durante una hora.

35 Antes de la pirólisis, probar una cantidad de muestra de las fibras anteriores (también denominadas "fibras precursoras") por integridad de la piel después de revestirla en un módulo de membrana. Colocar una o más fibras precursoras huecas en un tubo de acero inoxidable de 1/4 de pulgada (0,64 cm) (diámetro exterior, OD). Conectar cada extremo del tubo a una T de acero inoxidable de 1/4 de pulgada (0,64 cm); y luego conectar cada T a adaptadores de tubo NPT hembra y macho de 1/4 pulgada (0,64 cm); y sellar las conexiones NPT con epoxi. Realizar pruebas de permeación de gas puro en un sistema de volumen constante mantenido a 35°C. Para cada prueba de permeación, evacuar primero todo el sistema y realizar una prueba de velocidad de fugas para asegurar que la fuga es menor que 1 por ciento de la velocidad de permeación del gas más lento. Después de la evacuación, presurizar el extremo corriente arriba (extremo más próximo a la fuente de alimentación) del tubo con gas de alimentación (por ejemplo, oxígeno puro o nitrógeno puro) mientras se mantiene el extremo corriente abajo (extremo más lejano de la fuente de alimentación) bajo vacío. Registrar el aumento de la presión en un volumen corriente abajo conocido constante en el tiempo usando el software LABVIEW (National Instruments, Austin, TX) hasta alcanzar el estado de equilibrio. Determinar la permeación de cada gas a través de la membrana por la velocidad de aumento de la presión, el área de la membrana y la diferencia de la presión a través de la membrana. Calcular la selectividad de cada par de gas como una relación de la permeación de gas individual.

50 Colocar fibras huecas precursoras en una placa de malla de alambre de acero inoxidable y unir las por separado a la placa usando alambre de acero inoxidable. Insertar la combinación de fibras huecas y la placa de malla en un tubo de cuarzo que se encuentra en un horno de tubo. Llevar a cabo pirólisis bajo una purga de gas inerte (argón que fluye a una velocidad de 200 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm)) después de purgar primero el horno de tubo durante un mínimo de seis horas para eliminar el oxígeno del sistema. Utilizar el siguiente protocolo de calentamiento para la pirólisis: a) Calentar de 50°C a 250°C a una velocidad de rampa de 13,3°C por minuto (°C/min); b) Calentar de 250°C a 535°C a una velocidad de rampa de 3,85°C/min; c) Calentar de 535°C a 550°C a una velocidad de rampa de 0,25°C/min; y d) Remojar a 550°C durante 2 horas. Después del tiempo de remojo, apagar el calentamiento y dejar a la membrana enfriar en su lugar bajo el flujo de argón a 40°C antes de retirar la malla de soporte del horno y recuperar las fibras pirolizadas.

55 Preparar los módulos de membrana como se detalló anteriormente, pero utilizar fibras pirolizadas en lugar de las fibras precursoras.

Colocar los módulos de membrana que contienen fibras pirolizadas en un sistema de volumen de permeación constante para medir la permeación de gas a 35°C usando etileno y etano a 100 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia) (689,6 kilopascales (kPa), propileno y propano a 50 psia (344,7 kPa) como gases de prueba. La Tabla 1 a continuación sintetiza las propiedades de transporte.

5

Tabla 1*

(P/l) _{C₂H₄}	(P/l) _{C₂H₆}	(P/l) _{C₃H₆}	(P/l) _{C₃H₈}	α _{C₂H₄/C₂H₆}	α _{C₃H₆/C₃H₈}	α _{C₂H₄/C₃H₆}	α _{C₃H₆/C₂H₆}
27,5	9,1	38,9	2,78	3,0	14,4	0,71	4,3

* Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU, 1GPU=10⁻⁶ [cm³(STP)]/[cm² s cmHg])

Los datos presentados en la Tabla 1 anterior demuestran que la membrana contenida en el módulo de membrana de fibra pirolizada tiene una función selectiva de olefinas dado que los valores de permeabilidad de etileno y propileno superan a los de sus parafinas etano y propano correspondientes. Si bien la permeabilidad para propileno excede la de etileno, tanto propileno como etileno tienen valores de permeabilidad en exceso de la unidad. Estos resultados sugieren que cuando se alimenta una corriente de alimentación mixta de etano, propano, etileno y propileno a la membrana las olefinas, etileno y propileno, tienden a pasar a través de la membrana produciendo de este modo una corriente de permeado enriquecida en etileno y propileno en relación con la corriente de alimentación y que las parafinas, etano y propano, tienden a permanecer en el lado corriente arriba de la membrana de tal manera que son parte de la corriente de retenido.

10

15

Ej. 2

Repetir el Ej. 1, pero colocar la membrana en un ambiente sellado libre de agua, vapor de agua, compuestos orgánicos gaseosos y líquidos orgánicos durante un año antes de probar la membrana como en el Ej. 1. Además, con el fin de evitar la polarización de la concentración, mantener el caudal de corriente de retenido al menos 100 veces por encima que el caudal de permeado. Utilizar cromatografía de gases (GC) y una unidad HP5890 GC con una presión de muestreo en un intervalo de 5 torr (666,6 pascal (Pa) a 10 torr (1333,2 Pa) para efectuar el análisis de la composición del permeado y calcular la selectividad con base en la composición de permeado. Dado que la presión del lado del permeado es muy baja en comparación con la presión de alimentación, utilizar "factor de separación", calculado por la siguiente ecuación, para describir la selectividad:

20

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_i/y_j)}{(x_i/x_j)}$$

25

En la ecuación, y_i y y_j son fracciones molares corriente abajo de los gases i y j, respectivamente, y x_i y x_j son fracciones molares corriente arriba de los gases i y j. La Tabla 2 a continuación sintetiza las propiedades de transporte.

Tabla 2*

(P/l) _{C₂H₄}	(P/l) _{C₂H₆}	(P/l) _{C₃H₆}	(P/l) _{C₃H₈}	α _{C₂H₄/C₂H₆}	α _{C₃H₆/C₃H₈}	α _{C₂H₄/C₃H₆}	α _{C₃H₆/C₂H₆}
8,3	1,8	9,5	0,43	4,5	22	0,87	5,3

*Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

Los resultados de la Tabla 2, cuando se comparan con los de la Tabla 1, muestran una reducción en todos los niveles de permeabilidad de gas, pero los valores de selectividad son estables o aumentan ligeramente en la Tabla 2 en comparación con los de la Tabla 1.

30

Ej. 3

Evaluar la membrana del Ej. 2 para separación de mezcla de olefina/parafina de múltiples componente usando una mezcla de alimentación que comprende fondos del desmetanizador, una mezcla de gases que contiene predominantemente dos y tres hidrocarburos de átomo de carbono y un aparato que mantiene una presión y flujo constante a lo largo de la evaluación. Evaluar la permeación a 25°C con una presión de alimentación de 60 psig (413,7 kPa) y 30 psig (206,8 kPa) de argón como barrido de permeado y utilizar cromatografía de gases para analizar el permeado. Recoger el gas permeado por barrido con argón en dos válvulas de muestra de gas en dos GC AGILENTTM 6890. Realizar análisis de hidrocarburos con una columna de alúmina/cloruro de potasio CHROMPAK™ utilizando gas portador de helio y un detector de ionización de llama (FID). Realizar análisis para gases tal como hidrógeno y argón que no se detectan a través de FID usando helio como gas portador y uno de los GC que está equipado con una columna HP-Molsiv y un detector de conductividad térmica (TCD). La Tabla 3 a continuación muestra las composiciones de alimentación y permeado. La Tabla 4 a continuación sintetiza las propiedades de transporte.

35

40

Tabla 3

Gas	Alimentación (mol%)	Permeado (mol%)
C ₂ H ₄	54,4	75,3
C ₃ H ₆	14,8	16
C ₂ H ₆	17,1	7,2
C ₃ H ₈	13,5	0,7
Otros hidrocarburos	0,2	0,8

Tabla 4*

(P/I) _{C₂H₄}	(P/I) _{C₂H₆}	(P/I) _{C₃H₆}	(P/I) _{C₃H₈}	$\alpha_{C_2H_4/C_2H_6}$	$\alpha_{C_3H_6/C_3H_8}$	$\alpha_{C_2H_4/C_3H_6}$	$\alpha_{C_3H_6/C_2H_6}$
8,6	2,6	6,7	0,308	3,3	22	1,3	2,6

* Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

Ej. 4

- 5 Repetir el Ej. 3, pero cambiar la mezcla de alimentación a una mezcla de gases que contiene hidrógeno y metano, una mezcla de gases que contiene seis componentes como se muestra en la Tabla 5 a continuación que es típica de la alimentación a una unidad desmetanizador en las operaciones de la industria petroquímica. Tabla 6 a continuación sintetiza las propiedades de transporte.

Tabla 5

Gas	Alimentación (mol%)	Permeado (mol%)
H ₂	26,9	66,4
CH ₄	24,1	4,8
C ₂ H ₄	28,4	22,3
C ₃ H ₆	6,0	4,2
C ₂ H ₆	7,8	1,9
C ₃ H ₈	6,7	0,3
Otros hidrocarburos	0,1	0,1

10

Tabla 6 *

(P/I) _{H₂}	(P/I) _{CH₄}	(P/I) _{C₂H₄}	(P/I) _{C₂H₆}	(P/I) _{C₃H₆}	(P/I) _{C₃H₈}
24,68	2,00	7,86	2,45	7,02	0,49

* Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

- 15 Como se muestra en la Tabla 5, el permeado tiene niveles muy bajos de parafina (etano y propano) en comparación con los niveles de parafina en la alimentación, lo que demuestra la eficacia del módulo de membrana en la separación de olefinas y parafinas. Metano y etano tienen valores de permeabilidad similares (Tabla 6) de tal manera que el metano se separa también de manera efectiva de las olefinas, como se muestra en la Tabla 5, aunque de manera menos efectiva que la separación de propano de la alimentación. Debido a su tamaño pequeño en relación con otros componentes de la alimentación, el hidrógeno tiene una mayor permeabilidad que todos los otros componentes de la alimentación. La eliminación de hidrógeno del permeado se puede efectuar por otros medios si se desea.

20 Ej. 5

Repetir el Ej. 3, pero cambiar la alimentación a una mezcla de gases que contiene acetileno (C₂H₂) de acuerdo con lo adecuado para la alimentación a un reactor de hidrogenación de acetileno frontal. La Tabla 7 a continuación muestra la composición de la mezcla de gases. La Tabla 8 a continuación sintetiza las propiedades de transporte.

Tabla 7

Gas	Alimentación (mol%)	Permeado (mol%)
H ₂	24,1	60,6
CH ₄	24,1	6,8
C ₂ H ₄	30,2	24,0
C ₃ H ₆	7,3	4,6
C ₂ H ₆	8,0	2,0
C ₃ H ₈	6,3	0,35
C ₂ H ₂	0,32	0,93
C ₃ H ₄ (propadieno)	0,05	0,26
C ₃ H ₄ (metilacetileno)	0,11	0,48

Tabla 8 *

(P/I) _{H2}	(P/I) _{CH4}	(P/I) _{C2H4}	(P/I) _{C2H6}	(P/I) _{C3H6}	(P/I) _{C3H8}	(P/I) _{H2}	(P/I) _{MA}	(P/I) _{PD}
27,2	3,05	8,62	2,65	6,87	0,59	31,76	47,05	53,76

* Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

- 5 Los datos en las Tablas 7 y 8 muestran que casi el 90% en moles del permeado es hidrógeno, etileno y propileno y que el contenido de acetileno (C₂H₂, C₃H₄ (propadieno) y C₃H₄ (metilacetileno) aumenta de 0,48% mol a 1,67% en moles. Los acetilenos pueden, si se desea, convertirse en etileno y propileno en una etapa de hidrogenación subsiguiente.

Ej. 6

- 10 Llevar a cabo pirólisis como en el Ej. 1, pero cambiar el protocolo de calentamiento de la siguiente manera: a) Calentar de 50°C a 250°C a una velocidad de rampa de 13,3°C por minuto (°C/min); b) Calentar de 250°C a 485°C a una velocidad de rampa de 3,85°C/min; c) Calentar de 485°C a 500°C a una velocidad de rampa de 0,25°C/min; y d) remojar a 500°C durante 2 horas. La Tabla 9 a continuación sintetiza las propiedades de transporte y muestra que se puede extender el protocolo de pirólisis a 500°C.

15

Tabla 9 *

(P/I) _{C2H4}	(P/I) _{C2H6}	(P/I) _{C3H6}	(P/I) _{C3H8}	$\alpha_{C2H4/C2H6}$	$\alpha_{C3H6/C3H8}$	$\alpha_{C2H4/C3H6}$	$\alpha_{C3H6/C2H6}$
16,5	3,8	12,7	0,59	4,3	21,4	1,3	3,3

* Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

Ej. 7

- 20 Preparar las fibras precursoras utilizando una modificación del procedimiento del Ej. 1. En primer lugar, sustituir 6FDA-DAM por 6FDA/BPDA-DAM, el polvo de poliimida 6FDA-DAM se sintetiza por una reacción de condensación como en el Ej. 1, utilizando 2,4,6-trimetil-1,3-fenileno diamina y 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etilideno]-1,3-isobenzofurandiona como monómeros. En segundo lugar, cambiar la solución de hilado de modo de comprender 22% en peso de 6FDA-DAM, 43% en peso de NMP, 25% en peso de EtOH y 10% en peso de THF, todos los números en % en peso basados en el peso total del hilado. En tercer lugar, cambiar el caudal de la solución y fluido de perforación a 50 ml/h. En cuarto lugar, cambiar el espacio de aire de 2 cm a 30 cm.

- 25 Las fibras precursoras resultantes tienen una selectividad O₂/N₂ de 3,5, igual que el valor intrínseco del polímero, una indicación de que la membrana precursora está libre de defectos.

- 30 Convertir las fibras precursoras en un módulo de membrana de fibra pirolizada como en el Ej. 1 y probar la membrana para la permeación de gas puro también como en el Ej. 1. La Tabla 10 a continuación sintetiza las propiedades de transporte de la membrana. Una comparación de este Ej. 7 con el Ej. 2 y Ej. 6 muestra que el rendimiento de la membrana es similar al del Ej. 2 y Ej. 6, lo que demuestra que la membrana de carbono derivada de 6FDA-DAM también tiene la característica de selectividad de olefina/parafina mixta que se muestra para la membrana de carbono derivada de 6FDA/BPDA-DAM.

Tabla 10 *

(P/I) _{C2H4}	(P/I) _{C2H6}	(P/I) _{C3H6}	(P/I) _{C3H8}	$\alpha_{C2H4/C2H6}$	$\alpha_{C3H6/C3H8}$	$\alpha_{C2H4/C3H6}$	$\alpha_{C3H6/C2H6}$
10,5	2,5	11,9	0,74	4,2	16,0	0,88	4,8

* Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

Ej. 8

- 5 Preparar fibras precursoras utilizando una modificación del procedimiento del Ej. 1. En primer lugar, sustituir una poliimida comercialmente disponible, MATRIMID™ 5218 por 6FDA/BPDADAM. En segundo lugar, cambiar la solución de hilado de modo de comprender 26,2% en peso de MATRIMID 5218, 53% en peso de NMP, 14,9% en peso de EtOH y 5,9% en peso de THF, todos los números en % en peso basados en el peso total del hilado. En tercer lugar, cambiar el caudal de la solución y el fluido de perforación respectivamente a 180 ml/h y 60 ml/h. En cuarto lugar, cambiar la temperatura de la hilera a 60°C y la temperatura de enfriamiento en agua a 47°C. En quinto lugar, cambiar el espacio de aire de 2 cm a 10 cm y la velocidad de recogida de 5 M/min a 15 M/min.

10 Convertir las fibras precursoras a un módulo de membrana de fibra pirolizada como en el Ej. 1 y probar la membrana para la permeación de gas puro también como en el Ej. 1. La Tabla 11 a continuación sintetiza las propiedades de transporte para la membrana.

Tabla 13 *

(P/I) _{C2H4}	(P/I) _{C2H6}	(P/I) _{C3H6}	(P/I) _{C3H8}	$\alpha_{C2H4/C2H6}$	$\alpha_{C3H6/C3H8}$	$\alpha_{C2H4/C3H6}$	$\alpha_{C3H6/C2H6}$
2,1	0,54	1,06	0,034	3,8	31	1,98	1,96

- 15 * Unidad de permeabilidad: unidad de permeación de gas (GPU)

20 La Tabla 13 muestra que la membrana pirolizada muestra valores de permeabilidad de etileno y propileno que exceden los de, respectivamente, etano y propano, aunque algo inferiores a los valores de permeabilidad proporcionados anteriormente para membranas de carbono derivadas de 6FDA/BPDA-DAM y 6FDA-DAM. Los valores de permeabilidad inferiores para MATRIMID 5218 pueden deberse, en parte, a cierto colapso de la subestructura de las fibras precursoras durante la pirólisis. Los valores de permeación superiores hacen a las membranas de carbono derivadas de 6FDA/BPDA-DAM y 6FDA-DAM más deseables que membranas de carbono derivadas de MATRIMID 5218 con respecto al tratamiento de una corriente de alimentación para separar múltiples olefinas de sus parafinas correspondientes.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para efectuar la separación de al menos dos olefinas a partir de una mezcla gaseosa que comprende dichas al menos dos olefinas y sus parafinas correspondientes,

en el que las dos olefinas son etileno y propileno y las parafinas correspondientes son etano y propano;

5 dicho procedimiento comprende interponer una membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca en un flujo de dicha mezcla gaseosa, bajo condiciones suficientes para causar al menos que una porción de cada una de las dos olefinas pase a través del tamiz mientras bloquea el paso de al menos una porción de una de las parafinas correspondientes a través del tamiz;

10 en el que dicha membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca, se prepara por un procedimiento que comprende una serie de etapas secuenciales como sigue:

a. Usando una combinación de condiciones de hilado, convertir una solución de hilado en una membrana de fibra hueca, la solución de hilado comprende de 15 por ciento en peso a 35 por ciento en peso de una poliimida, de 20 por ciento en peso a 85 por ciento en peso de disolvente soluble en agua de baja volatilidad seleccionado del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida y sus combinaciones, de 0 por ciento en peso hasta 10 por ciento en peso de no disolventes no volátiles seleccionados del grupo que consiste en nitrato de litio, poli(vinilpirrolidona) y sus combinaciones, de 0 por ciento en peso a 40 por ciento en peso de no disolventes solubles agua volátiles seleccionados del grupo que consiste en etanol, metanol, propanol, agua y sus combinaciones, y de 0 por ciento en peso a 85 por ciento en peso de un disolvente orgánico soluble en agua volátil seleccionado de tetrahidrofurano, acetona y sus combinaciones, cada porcentaje en peso por peso basándose en el peso total de la solución de hilado y cuando se suman para una solución de hilado es igual a 100 por ciento en peso,

en el que la combinación de condiciones de hilado comprende una caudal de solución de hilado por línea de hilo dentro de un intervalo de 50 a 500 mililitros por hora, una caudal de fluido de perforación dentro de un intervalo de 50 a 500 mililitros por hora, una temperatura de hilera dentro de un intervalo de 20 grados centígrados a 90 grados centígrados, una temperatura de enfriamiento en agua dentro de un intervalo de 0 grados centígrados a 65 grados centígrados, un espacio de aire dentro de un intervalo de 0,1 a 50 centímetros, y un índice de utilización de fibra dentro de un intervalo de 1 a 100 metros por minuto;

b. Pirolizar la membrana de fibra hueca a una temperatura dentro de un intervalo de 450 grados centígrados a 900 grados centígrados usando un gas de purga que comprende un gas inerte y oxígeno, el oxígeno está presente en una cantidad de mayor que 0 moles por millón de moles de gas de purga a menor o igual que 50 moles por millón de moles de gas de purga, el gas de purga fluye a una velocidad dentro de un intervalo de 2 centímetros por minuto a 100 centímetros por minuto,

en el que la pirólisis de la etapa b comprende las subetapas de la siguiente manera:

1) Calentar la membrana de fibra hueca a la temperatura; y

2) Mantener la membrana de fibra hueca calentada a la temperatura durante un período de tiempo 10 dentro de un intervalo de 1 minuto a 500 minutos;

c. Someter la membrana de fibra hueca pirolizada a un tratamiento de post-pirólisis que comprende acondicionar la membrana de fibra hueca pirolizada en una atmósfera que está libre de agua, vapor de agua, compuestos orgánicos gaseosos y líquidos orgánicos durante un período de tiempo de al menos 72 horas después del enfriamiento a partir de la temperatura de pirólisis final a temperatura ambiente antes de la exposición a gas de alimentación;

40 dicha combinación de etapas secuenciales produce una membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca de olefina-parafina que tiene una permeación de etileno de al menos $0,335 \times 10^{-10}$ mol/(m²sPa), una permeación de propileno de al menos $0,335 \times 10^{-10}$ mol/(m²sPa), a condición de que la permeación de etileno sea de al menos 2 veces la permeación de etano y la permeación de propileno sea de al menos 4 veces la permeación de propano y a condición además de que la permeación de propileno sea de al menos 1,5 veces la permeación de etano.

45 2. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que la temperatura está dentro de un intervalo de 500°C a 560°C.

3. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla gaseosa comprende además al menos un componente gaseoso adicional seleccionado de un grupo que consiste en acetileno, hidrógeno, propadieno y metilacetileno y las condiciones son suficientes para causar que al menos una porción del componente gaseoso adicional y al menos una porción de las olefinas pasen a través del tamiz mientras que bloquea el paso de al menos una porción de las parafinas correspondientes a través del tamiz.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una etapa adicional en la que los gases que pasan a través del tamiz se someten a una segunda separación utilizando la misma membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca;

o que comprende además preparar una segunda membrana de tamiz molecular de fibra de carbono hueca de acuerdo con el procedimiento que comprende una serie de etapas secuenciales como se definen en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, y una etapa adicional en la que los gases que pasan a través del tamiz se someten a una segunda separación usando dicho segundo tamiz molecular de fibra de carbono hueca,

- 5 dicha segunda separación se produce bajo condiciones suficientes para causar que al menos una porción del componente gaseoso adicional pase a través del tamiz molecular de carbono de fibra hueca mientras que bloquea el paso de al menos una porción de las olefinas a través del tamiz molecular de fibra de carbono hueca.

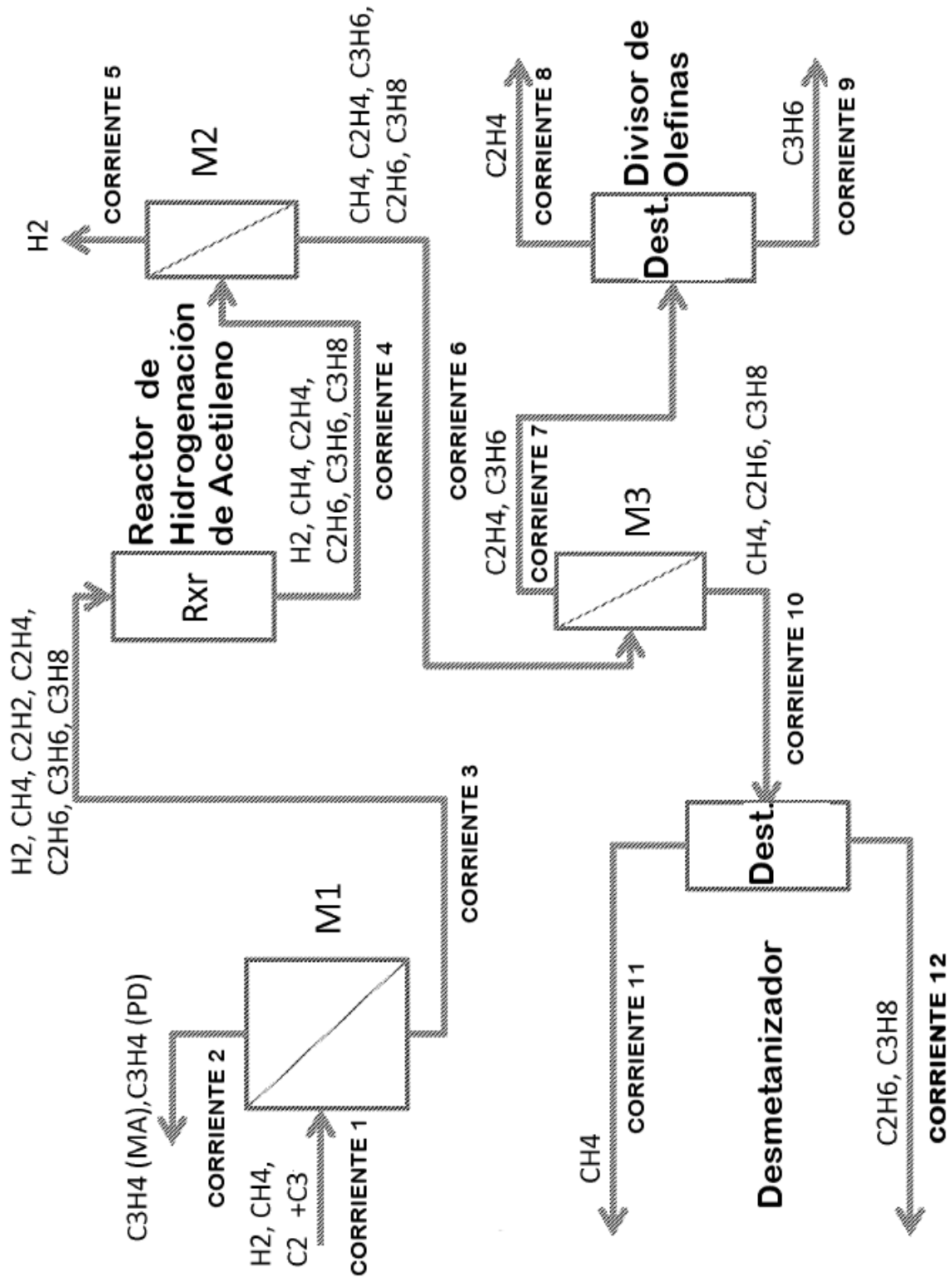


Figura 1