

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 051**

51 Int. Cl.:

B01J 20/20	(2006.01)	B01D 69/02	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)	B01D 71/02	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)	B01D 71/34	(2006.01)
B01D 53/02	(2006.01)		
B01D 53/22	(2006.01)		
C01B 32/00	(2007.01)		
C01B 32/30	(2007.01)		
C01B 32/306	(2007.01)		
C01B 32/354	(2007.01)		
B01D 67/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2015 PCT/US2015/036866**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16003680**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2015 E 15741654 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3160639**

54 Título: **Composiciones adsorbentes de tamiz molecular de carbono basadas en copolímeros de cloruro de vinilideno, proceso para su preparación y su uso en la separación de una mezcla de propano y propileno**

30 Prioridad:
30.06.2014 US 201462018828 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2020

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:
**LIU, JUNQIANG;
BEYER, DOUGLAS E.;
CALVERLEY, EDWARD M. y
HAN, CHAN**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 797 051 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

Composiciones adsorbentes de tamiz molecular de carbono basadas en copolímeros de cloruro de vinilideno, proceso para su preparación y su uso en la separación de una mezcla de propano y propileno

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de tamiz molecular. Más particularmente, se refiere a composiciones de tamiz molecular de carbono basadas en copolímeros de cloruro de vinilideno.

10 Investigadores han buscado medios para separar mezclas de gases, ya sea para su uso como materiales de partida o como productos, durante muchos años. Los materiales que han sido de particular interés como medios de tales separaciones han sido los tamices moleculares de carbono (CMS). Estos CMS pueden prepararse a partir de una variedad de resinas y se pirolizan a diversas temperaturas y/o bajo diversas condiciones. La pirólisis reduce las resinas a carbono puro, pero mantiene al menos algo de porosidad, en forma de microporos, en el producto pirolizado. Se sabe que bajo algunas condiciones, la pirólisis puede reducir los microporos a un tamaño promedio deseable. Los CMS así formados pueden emplearse en equipos de separación de gases convencionales, tales como lechos empaquetados, columnas y similares, donde el tamaño de microporo determina qué gas en una mezcla de gases se adsorbe y cuál no. Las técnicas de adsorción y desorción pueden alternarse para llevar a cabo la separación, según, por ejemplo, métodos convencionales de adsorción por oscilación de presión o temperatura.

15 Sin embargo, existe un desafío particular en la técnica para preparar CMS que tengan microporos del tamaño o tamaños correctos para ciertas separaciones particulares. Dado que el uso de CMS para lograr separaciones supone que los microporos son al menos tan grandes o mayores que la molécula especificada que entrará en los microporos, es necesario conocer el "tamaño" de la molécula. Los investigadores han encontrado diferentes formas de determinar ese tamaño molecular. Un enfoque comúnmente empleado ha sido determinar el "diámetro cinético" de una molécula dada. Una referencia que enumera una variedad de estos diámetros cinéticos, basada en su uso en aplicaciones de zeolita, es D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, John Wiley & Sons, Inc. (Nueva York, NY 1974), 636, y estas determinaciones se usan con frecuencia incluso con respecto a los tamices moleculares de carbono no zeolíticos que se sabe que tienen poros en forma de hendidura. En vista de lo anterior y para los fines del presente, entonces, los siguientes diámetros cinéticos, tomados de la referencia de Breck citada *supra*, se usan en el presente documento como los diámetros moleculares representativos para las siguientes moléculas: CO₂ (0,33 nm (3,3 Angstroms, Å)), N₂ (0,364 nm (3,64 Å)), CH₄ (0,38 nm (3,8 Å)), C₂H₄ (0,39 nm (3,9 Å)), C₃H₈ (0,43 nm (4,3 Å)), i-C₄H₁₀ (0,5 nm (5,0 Å)), SF₆ (hexafluoruro de azufre) (0,55 nm (5,5 Å)), y i-C₈H₁₈ (neopentano) (0,62 nm (6,2 Å)). Sin embargo, debido a que esa tabla de referencia carece de un diámetro cinético para el etano, y al menos algunos investigadores creen que el diámetro cinético dado allí para el propileno es inexacto para los materiales de CMS *per se*, los diámetros de colisión de Lennard-Jones se usan en el presente documento, en lugar de los diámetros cinéticos de Breck, para esos dos materiales. Estos diámetros de colisión de Lennard-Jones son, respectivamente, C₂H₆ (0,41 nm (4,1 Å)) y C₃H₈ (0,4 nm (4,0 Å)). Véase, por ejemplo, Staudt-Bickel C., Koros W.J., "Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes," J. Membr. Sci. (2000) 170 (2), 205-214 para mayor discusión.

20 Los diámetros cinéticos y los diámetros de colisión de Lennard-Jones se denominan juntos "diámetros moleculares representativos".

25 Una separación particular de interés para muchos para su aplicación comercial es la separación de propano (C₃H₈) y propileno (C₃H₆) Porque el diámetro molecular representativo de C₃H₈ es 0,43 nm (4,3 Å), y de C₃H₆ es de 0,4 nm (4,0 Å), el tamaño promedio de microporos de un CMS de separación adecuado para una mezcla de estos dos gases deseablemente cae en algún lugar dentro del intervalo de 0,4 nm (4,0 Å) a 0,43 nm (4,3 Å). Tal como se usa en el presente documento, el "tamaño medio de microporos" se refiere a la apertura media de microporos, es decir, el ancho de un poro teórico unidimensional, independientemente de la posible configuración global real del microporo. Las separaciones deseables adicionales pueden incluir dióxido de carbono (CO₂, tamaño molecular representativo 0,33 nm (3,3 Å)) y nitrógeno (N₂, 0,364 nm (3,64 Å)); N₂ y metano (CH₄, 0,38 nm (3,8 Å)); etileno (C₂H₄, 0,37 nm (3,7 Å)) y etano (C₂H₆, 0,41 nm (4,1 Å)); y n-butano (n-C₄H₁₀, 0,43 nm (4,3 Å)) e isobutano (i-C₄H₁₀, 0,5 nm (5,0 Å)). Todas estas separaciones requieren un tamaño de microporo promedio, como se define, que generalmente varía de aproximadamente 0,3 nm (3,0 Å) a aproximadamente 0,5 nm (5,0 Å).

30 Los ejemplos de los materiales de CMS que se han encontrado útiles para ciertas separaciones dentro del intervalo representativo de diámetro molecular de aproximadamente 0,3 nm (3,0 Å) a aproximadamente 0,5 nm (5,0 Å) incluyen el material divulgado en el documento WO 2012/106218 A2 (PCT/US2012/023059, Petruska, et al.) Esa solicitud de patente describe un adsorbente de pirolizado de carbono que tiene un dióxido de carbono (CO₂) capacidad superior a 105 centímetros cúbicos por gramo (cm³/g) a una presión de 0,1 MPa (1 bar) y una temperatura de 0 °C (273 Kelvin), formado a partir de un polímero o copolímero basado en cloruro de polivinilideno, u otra resina adecuada. La separación aquí en el presente documento, sin embargo, se basa en el hecho de que la molécula de CO₂ tiene una afinidad más fuerte por la matriz de carbono que otras moléculas, tal como el nitrógeno (N₂) Por lo tanto, este no es un efecto de tamizado molecular, y el tamaño medio de microporos es, de hecho, irrelevante. En vista de este hecho, los microporos divulgados por Petruska et al. en realidad puede ser de cualquier tamaño que sea mayor que el tamaño de la molécula CO₂ adsorbida en el mismo (0,33 nm (3,3 Å)).

35 Otra separación basada en el tamaño molecular se divulga en Lamond T.G., et al., "0.6 nm (6 Å) molecular sieve

properties of SARAN-type carbons," Carbon (1965) 3, 59-63. Este artículo describe la preparación de un CMS, a partir de un copolímero de cloruro de polivinilideno (PVDC), que rechaza las moléculas de neopentano (0,6 nm (6,0 Å)), pero adsorbe moléculas más pequeñas, tales como, por ejemplo, el CO₂, butano e isobutano, de forma no selectiva. En vista de esto, los autores de ese artículo concluyeron que su CMS tenía microporos de 0,6 nm (6 Å).

- 5 Otro ejemplo se divulga en Fuertes A.B., et al., "Molecular sieve gas separation membranes based on poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)," Carbon (2000) 38, 1067-1073. Este artículo describe la preparación de una membrana de carbono compuesta usando el material mencionado anteriormente. La membrana se forma con una delgada capa de carbono microporoso (espesor de 0,8 micrómetros, μm) obtenida por pirólisis de la película polimérica, soportada sobre un sustrato de carbono macroporoso (tamaño de poro 1 μm; macroporosidad 30 por ciento, %). Los experimentos de permeación de un solo gas incluyen helio (He), CO₂, oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂) y metano (CH₄). Las selectividades se describen como particularmente altas para sistemas de O₂/N₂, es decir, una selectividad de aproximadamente 14 a 25 grados Celsius (°C). A partir de esta información, puede inferirse que el tamaño del microporo cae en algún lugar dentro del intervalo del diámetro molecular representativo de O₂ (0,346 nm (3,46 Å)) a la de N₂ (0,364 nm (3,64 Å)). Esta membrana de CMS se prepara pretratando la película soportada a 200 °C, una temperatura a la cual el precursor del copolímero PVDC se funde antes de la carbonización. El hecho de que se requiera la fusión significa que las estructuras de CMS descritas no pueden prepararse en formas no compatibles.

En otra investigación, que incluye, por ejemplo, Laredo GC, Meneses E., Castillo J., Marroquin JO, Jiménez-Cruz F., "Adsorption equilibrium and kinetics of branched octane isomers on a polyvinylidene chloride-based carbon molecular sieve," Energy Fuels (2008) 22 (4) 2641-2648, se han preparado CMS basados en copolímero de cloruro de polivinilideno que presentan tamaños de microporos y volúmenes de poro relativamente grandes que son adecuados para la separación de moléculas correspondientemente grandes, es decir, aquellas que tienen un diámetro molecular representativo mayor de 0,5 nm (5,0 Å).

Desde Fernández-Morales I., et al., "Adsorption Capacity of Saran Carbons at High Temperatures and under Dynamic Conditions" Carbon (1984) 22, 301-304 se conoce una composición de tamiz molecular de carbono que comprende cloruro de polivinilideno carbonizado - copolímero de cloruro de polivinilo (Saran 872) que tiene una relación de separación de V_{Sbenceno}/V_{Sciclohexano} a 498 K de 210,25. Las composiciones de tamiz molecular de carbono se preparan por pirólisis del copolímero a una temperatura de hasta 1573 K. Sin embargo, investigadores anteriores no han identificado CMS basados en copolímeros de cloruro de polivinilideno que sean capaces de separar pares de gases de moléculas mucho más pequeñas de manera eficaz y/o eficiente, tales separaciones incluyen, en ejemplos no limitantes, C₃H₈/C₃H₆, C₂H₆/C₂H₄ y/o CH₄/N₂.

Por lo tanto, se verá que la técnica anterior no identifica un PVDC carbonizado que tenga un tamaño de microporo promedio, como se define, que sea adecuado para separaciones de moléculas pequeñas, es decir, particularmente de moléculas que tienen diámetros moleculares representativos que varían de 0,3 nm (3,0 Å) a 0,5 nm (5,0 Å). Además, la técnica anterior no describe un proceso para preparar CMS de PVDC carbonizados que puedan adaptarse fácilmente y con precisión a una variedad de separaciones de moléculas en este intervalo representativo de diámetro molecular y que, en realizaciones particulares, también presentan una geometría estable, ya sea como gránulos, pelets, película sin soporte, membrana sin soporte, láminas de fibra tejida o similares.

En una realización, la presente invención proporciona una composición de tamiz molecular que comprende un copolímero de cloruro de polivinilideno carbonizado y que tiene microporos que tienen un tamaño de microporo promedio que varía de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å).

En otra realización, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de una composición de tamiz molecular como se define en el párrafo anterior que comprende pirolizar un precursor de copolímero de cloruro de polivinilideno a una temperatura de pirólisis máxima alcanzada en grados Celsius que varía de 800 a 1700, en donde el precursor tiene un porcentaje de cristalinidad, medido por calorimetría diferencial de barrido según ASTM D3418 que varía de 25 a 75, para obtener la composición de tamiz molecular caracterizada adicionalmente según la ecuación

$$\sigma = 6,09 + (0,0275 \times C) - (0,00233 \times T)$$

Ecuación 1

en donde σ es el tamaño de microporo promedio en Angstroms, C es el porcentaje de cristalinidad del precursor expresado como un número racional mayor que cero, y T es la temperatura máxima de pirólisis alcanzada en grados Celsius.

En otra realización, la presente invención proporciona el uso de la composición de tamiz molecular como se define en el párrafo anterior en la separación de una mezcla de propano y propileno.

En otra realización más se describe una composición de tamiz molecular como se definió anteriormente que se caracteriza además por tener un volumen de microporo promedio según la ecuación

$$V = 0,346 + 0,00208 \times C - 0,000152 \times T$$

(Ecuación 2)

en donde V es el volumen de microporo promedio en mililitros por gramo, C es el porcentaje de cristalinidad del precursor, y T es la temperatura máxima de pirólisis alcanzada en grados Celsius, siempre que C sea de 25 a 75 y T sea de 800 a 1700.

5 Puede ser proporcionado un proceso para separar dos gases en una mezcla de los mismos que comprende poner en contacto una mezcla de dos gases, en donde al menos un gas tiene un diámetro molecular representativo que varía de 0,3 nm (3,0 Å) a 0,5 nm (5,0 Å), y la composición de tamiz molecular definida, bajo condiciones adecuadas para adsorber, en los microporos de la composición de tamiz molecular, al menos 5 por ciento en peso (% en peso) del al menos un gas, bajo condiciones tales que al menos 5% en peso del al menos un gas se separa del otro gas; y luego desorber el al menos un gas.

10 En general, la presente invención proporciona absorbentes de tamiz molecular de carbono (CMS) que son útiles para una variedad de separaciones. Tales separaciones pueden incluir, pero no están necesariamente limitadas a, los siguientes pares de gases en donde al menos una molécula, y en algunas realizaciones ambas moléculas, tiene/tienen un diámetro molecular representativo que cae dentro del intervalo de 0,3 nm (3,0 Å) a 0,5 nm (5,0 Å): Propileno (C₃H₆) y propano (C₃H₈) Los tamices moleculares de la invención pueden usarse convenientemente en la formación de pellets, películas, fibras, monolitos y/o láminas tales como láminas tejidas, y en ciertas realizaciones particulares pueden usarse convenientemente en lechos empaquetados u otros sistemas de separación típicos, y particularmente en sistemas de separación basados en, por ejemplo, principios de oscilación de presión o temperatura.

20 Los CMS de la invención pueden prepararse convenientemente a partir de un copolímero de cloruro de vinilideno, que comprende un monómero de cloruro de vinilideno y al menos un comonómero adicional. El comonómero puede seleccionarse de una variedad de materiales, que incluyen en realizaciones particulares un monómero de vinilo, monómero de cloruro de vinilo, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero estirénico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido itacónico, clorotrifluoroetileno y combinaciones de los mismos. En realizaciones más particulares, los ejemplos de los monómeros de vinilo incluyen cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo y combinaciones de los mismos. Ejemplos más particulares de los monómeros de acrilato incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Ejemplos más particulares de monómeros de metacrilato incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Un ejemplo más particular de monómeros estirénicos es el estireno mismo.

30 En proporción, se prefiere que el copolímero basado en cloruro de vinilideno, que en el presente documento se denomina copolímero de polivinilideno (PVDC), incluya al menos 60% en peso de cloruro de vinilideno, basado en el peso total del copolímero, y en realizaciones más preferidas al menos 70% en peso. Sin embargo, se desea además que el PVDC contenga un máximo de 97% en peso de cloruro de vinilideno y, por lo tanto, que contenga preferiblemente un mínimo de al menos 3% en peso de la combinación de comonómero o comonómero; más preferiblemente de 3% en peso a 40% en peso; aún más preferiblemente de 3% en peso a 30% en peso; y lo más preferiblemente de 3% en peso a 20% en peso.

35 Las realizaciones particulares de PVDC que son adecuadas para usar en la invención son aquellas que incluyen como comonómero un acrilato, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, o una combinación de los mismos, en una cantidad de 3% en peso a 20% en peso, basado sobre el peso del PVDC en su conjunto; más preferiblemente de 3,5% en peso a 15% en peso; y lo más preferiblemente de 4% en peso a 12% en peso. Otra realización particular es un PVDC que incluye cloruro de vinilo en una cantidad de 3% en peso a 30% en peso; más preferiblemente del 7% en peso al 28% en peso; y lo más preferiblemente de 9% en peso a 25% en peso.

También se prefiere que el peso molecular promedio en peso global (M_w) del copolímero PVDC varíe de 10.000 a 250.000; más preferiblemente de 50.000 a 200.000; y lo más preferiblemente de 60.000 a 150.000.

45 El uso de aditivos en el PVDC también se contempla dentro del alcance de la invención. Los aditivos comunes pueden incluir, pero no se limitan necesariamente a, estabilizadores de aceite epoxidados como el aceite de soja epoxidado, el aceite de linaza epoxidado y el éter diglicídico de bisfenol A. También se emplean frecuentemente plastificantes líquidos como los ésteres alifáticos y aromáticos, que incluyen, por ejemplo, dibutilo sebacato, citrato de acetil tributilo, ftalato de dioctilo y similares, y combinaciones de los mismos. Otros aditivos comunes pueden incluir lubricantes, tales como cera de polietileno, cera de parafina, cera de polietileno oxidado y combinaciones de los mismos. Los lubricantes pueden incluirse opcionalmente, y pueden comprender, por ejemplo, polietileno de alta densidad, copolímeros de acrilato y polímeros de silicona, y combinaciones de los mismos. Otro grupo de aditivos que pueden incluirse, son los eliminadores de ácidos como compuestos epoxídicos, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, pirofosfato tetrasódico, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, DHT 4A (un eliminador de halógeno similar a la hidrotalcita sintética disponible de Kyowa Chemical Industry), óxido de calcio, carbonato de calcio y combinaciones de los mismos. También pueden incorporarse antioxidantes como los fenólicos. Pueden incluirse combinaciones de cualquiera o todos estos tipos de aditivos en el PVDC.

55 En proporción, se prefiere que la cantidad total de todos los aditivos combinados sea no más del 8% en peso, y más preferiblemente no más del 3% en peso. Sin embargo, en muchas aplicaciones, puede ser típica una cantidad de todos los aditivos combinados de al menos 2% en peso, por lo que el uso de los mismos varía preferiblemente de 2% en peso a 8% en peso, y más preferiblemente de 2% en peso a 3% en peso. Los expertos en la materia conocerán el

uso de dichos aditivos y sus indicaciones y contraindicaciones sin más instrucciones en el presente documento.

Aquellos expertos en la materia también conocerán una variedad de medios y métodos para preparar copolímeros. Sin embargo, en general, puede emplearse cualquiera de los métodos de polimerización típicos o convencionales, que incluyen pero no se limitan a polimerización en masa, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, y preferiblemente polimerización en suspensión o polimerización en emulsión. Generalmente se prefiere que la polimerización se lleve a cabo a una temperatura que asegure evitar la degradación de todos los componentes de PVDC, por ejemplo, preferiblemente de 10 °C a 120 °C; más preferiblemente de 20 °C a 100 °C; y lo más preferiblemente de 30 °C a 90 °C.

Una vez completada la copolimerización, puede permitirse que el PVDC permanezca en su forma as-polimerizada, p. ej., normalmente perlas, y/o puede extruirse por fusión para formar el PVDC en una película o fibra delgada. En realizaciones particulares, la resina como polimerizada (p. ej., perlas) o la película extruida por fusión o el material precursor de fibra tiene un espesor máximo que varía de 10 µm a 1000 µm; preferiblemente de 20 µm a 500 µm; y más preferiblemente de 50 µm a 200 µm. Cuando se desean películas, un proceso de preparación convencionalmente conocido, como un proceso de película soplada, por ejemplo, un proceso de doble burbuja o un proceso de unión de película fundida, puede ser especialmente útil para producir una película orientada biaxialmente. Se prefiere más que se emplee un proceso de doble burbuja para extruir simultáneamente, orientar biaxialmente y recocer la película de PVDC. Las fibras pueden producirse por estiramiento uniaxial usando procesos de fibra conocidos para copolímeros de PVDC, y pueden ser redondas, conformadas, huecas o una combinación de las mismas, o de cualquier otra morfología de fibra deseada. También se contempla que las películas y/o fibras precursoras pueden coextruirse con múltiples copolímeros de PVDC y/o con otros polímeros.

Se observa que el proceso de preparación de la película o la fibra puede incluir opcionalmente estiramiento, tal como el estiramiento de la resina para formar una película o fibra extruida por fusión. Este estiramiento puede, en realizaciones particulares, ser particularmente eficaz para inducir una cristalización más rápida y para aumentar, y por lo tanto mejorar, la alineación de los cristalitas de PVDC. Deseablemente, la relación de estiramiento varía de 1 a 8, más deseablemente de 1 a 6, aún más deseablemente de 1 a 4, y lo más deseablemente de 2 a 4.

En general, es importante para la invención que el precursor de copolímero, ya sea en su forma polimerizada (p. ej., perlas) o después de la extrusión por fusión en una película o fibras, presente un nivel deseable de cristalinidad. En la presente invención, esta cristalinidad varía del 25% al 75%, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según ASTM D3418. Es más preferido que este nivel varíe entre 30% y 55%, y lo más preferido es que este nivel varíe entre 35% y 50%. Si bien la discusión sobre la importancia de la cristalinidad del copolímero, que sirve como precursor de la composición microporosa carbonizada finalmente utilizada para fines de separación, se expone con mayor detalle a continuación, se observa en este punto que, sorprendentemente, se ha encontrado que asegurar un nivel dado de cristalinidad dentro del intervalo designado es clave para obtener el tamaño de microporo y el volumen de microporo promedio deseados, después de la pirólisis, en el CMS final. Se observa que el PVDC homopolimerizado generalmente presenta una cristalinidad as-polimerizada superior al 75%, y que sorprendentemente se ha encontrado que es significativo que el PVDC se copolimerice con una cantidad adecuada de al menos uno de los monómeros listados, o se derrita extruido (con o sin estiramiento), o ambos, para asegurar el nivel designado de cristalinidad precursora (es decir, prepirólisis) (es decir, del 25% al 75%) especificada en el presente documento. Así, la inclusión de un comonomero generalmente ayuda a reducir la cristalinidad precursora para asegurar el intervalo deseado, y también a reducir la temperatura de fusión y, de este modo, mejorar la capacidad de procesamiento del copolímero resultante. En general, la inclusión de monómeros voluminosos puede tender a reducir la cristalinidad global del copolímero en una cantidad mayor que la inclusión de monómeros menos voluminosos. Así, por ejemplo, el acrilato de butilo tenderá a reducir la cristalinidad más que, por ejemplo, el acrilato de metilo o el acrilato de etilo, suponiendo que se use en el mismo porcentaje molar (% en moles) basado en la composición final del copolímero.

La siguiente etapa en la preparación de las composiciones adsorbentes de CMS de la presente invención es preferiblemente un pretratamiento que puede emplearse para estabilizar o "bloquear" la estructura del copolímero antes de la carbonización de la misma. En esta etapa, las perlas as-polimerizadas o la película o fibra extruida, denominadas como materiales "precursores" en este punto, se calientan/descienden por debajo de la temperatura de fusión de las mismas (normalmente menos de aproximadamente 180 °C, dependiendo de la composición exacta de el precursor), para deshidroclorarlos al menos al 10%. Como se usa en el presente documento, el término "al menos 10% deshidroclorado" significa que las perlas, la película o la fibra ha sido/han sido pretratadas, eliminando cloruro de hidrógeno, hasta un punto en el que el precursor del copolímero ya no se funde y, de hecho, comienza a volverse infusible. Está bien aceptado en la técnica que tal cambio en la cinética molecular comienza a ocurrir en un punto de aproximadamente 10% de deshidrocloración y se completa o mantiene a medida que el nivel de deshidrocloración aumenta por encima de ese punto. Esta etapa se denomina "pretratamiento" porque ocurre antes de un paso de pirólisis, que es la etapa de tratamiento en donde se realiza la carbonización.

Durante el pretratamiento, la temperatura de la estructura del copolímero se mantiene preferiblemente en un intervalo de 100 °C a 180 °C, más preferiblemente de 120 °C a 160 °C, y lo más preferiblemente de 130 °C a 150 °C. Esto se hace preferiblemente en aire por conveniencia, pero en otras atmósferas, tales como N₂ y otros gases inertes o gases oxidantes tal como el CO₂, o combinaciones de los mismos, pueden usarse también o alternativamente, ya que generalmente solo se anticipan niveles menores de oxidación del copolímero dentro del intervalo de temperatura global

5 dado. El logro de la deshidrocloración deseada, que es responsable de la formación de la estructura bloqueada, puede lograrse mediante la exposición a una fuente de irradiación de alta energía, como rayos gamma, un haz de electrones, luz ultravioleta o una combinación de los mismos. El tiempo puede variar de 1 hora (hr) a 48 horas, preferiblemente de 1 hr a 24 hr, y lo más preferiblemente de 1 hora a 12 horas, según sea necesario para alcanzar el punto de deshidrocloración de al menos 10%, en el que el copolímero comienza a se vuelve infusible, es decir, ya no puede derretirse. El grado de deshidrocloración puede variar del 10% al 100%, dependiendo de la temperatura y el tiempo de pretratamiento. Si bien es deseable que sustancialmente todo el copolímero se deshidroclore en la medida deseada, se reconocerá que puede ser aceptable la presencia de una cantidad menor, deseablemente inferior al 2% en peso, de precursor que no sea al menos 10% de deshidrocloro. Cuando se desea más que una confirmación visual del comienzo de la infusibilidad, puede obtenerse una confirmación adicional del porcentaje de deshidrocloración mediante, por ejemplo, Análisis termogravimétrico (TGA), utilizando métodos y equipos estándar y bien conocidos.

10 Después del pretratamiento de deshidrocloración, el copolímero as-polimerizado, se pirolizotodavía normalmente en forma de perlas, película o fibra, ahora se denomina perlas pretratadas, película pretratada o fibra pretratada, o alternativamente material CMS pretratado. Preferiblemente, dicha pirólisis da como resultado que al menos el 90% en peso del copolímero se carbonice, más preferiblemente al menos el 95% en peso, y lo más preferiblemente al menos el 99% en peso. Como ya se observó anteriormente, esta pirólisis también se denomina "carbonización", porque el resultado del mismo es que el copolímero se convierte en el esqueleto de su estructura de copolímero solo con carbono, o casi solo con carbono, es decir, se han eliminado todos o prácticamente todos los átomos diferentes de carbono, pero los enlaces carbono-carbono permanecen sustancialmente intactos, y el CMS ahora puede denominarse "carbonoso". La pirólisis puede llevarse a cabo utilizando cualquier medio generalmente conocido por los expertos en la materia, pero, según la invención, se lleva a cabo a una temperatura máxima alcanzada dentro del intervalo de 800 °C a 1700 °C, más preferiblemente de 1000 °C a 1500 °C, y lo más preferiblemente de 1100 °C a 1300 °C. Más particularmente, sin embargo, la temperatura de pirólisis es un aspecto importante de la presente invención, como se explica además más adelante.

15 Una ventaja particular e importante de la presente invención es que un tamaño de microporo promedio, dentro de un intervalo de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å), puede preseleccionarse según una utilidad de separación deseada. La preselección del tamaño de microporo promedio deseado puede correlacionarse luego con una cristalinidad precursora (prepirólisis) conocida y/o preseleccionada del material precursor y una temperatura de pirólisis máxima alcanzada para obtener una composición de tamiz molecular que tenga el tamaño de microporo promedio deseado, mediante el uso de una relación sorprendentemente descubierta representada por la ecuación

$$\sigma = 6,09 + (0,0275 \times C) - (0,00233 \times T)$$

Ecuación 1

20 en donde σ es el tamaño de microporo promedio en Angstroms, que varía de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å); C es el porcentaje de cristalinidad del precursor; y T es la temperatura de pirólisis máxima alcanzada en grados Celsius; siempre que la cristalinidad varíe del 25% al 75% y la temperatura de pirólisis máxima alcanzada varíe de 800 °C a 1700 °C. Se entenderá que el porcentaje de cristalinidad se expresa como un número racional mayor que cero, por ejemplo, el número que representa el 45% de cristalinidad que se insertará en la Ecuación 1 será 45, y no 0,45. El descubrimiento de esta sorprendente relación de caracterización permite la preparación o producción conveniente y precisa de las composiciones microporosas de poro pequeño deseadas, y por lo tanto también facilita las diversas separaciones de gases deseadas para las cuales pueden usarse las composiciones microporosas inventivas. La TABLA 1 ilustra las relaciones reflejadas por la ecuación.

Tabla 1

Temperatura de pirólisis máxima alcanzada (°C)	Cristalinidad del precursor (%)					
	25	35	45	55	65	75
800	4,9	5,2	5,5	5,7	6,0	6,3
900	4,7	5,0	5,2	5,5	5,8	6,1
1000	4,4	4,7	5,0	5,3	5,5	5,8
1100	4,2	4,5	4,8	5,0	5,3	5,6
1200	4,0	4,3	4,5	4,8	5,1	5,4
1300	3,7	4,0	4,3	4,6	4,8	5,1
1400	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,9
1500	3,3	3,6	3,8	4,1	4,4	4,7
1600	3,0	3,3	3,6	3,9	4,1	4,4
1700	2,8*	3,1	3,4	3,6	3,9	4,2

*El sombreado indica tamaños de microporo promedio superiores a 5,0 Å o inferiores a 3,0 Å.

Como se verá en la TABLA 1, a medida que aumenta la temperatura máxima alcanzada, la ventana de cristalinidad eficaz, que se requiere para asegurar que se obtenga un tamaño de microporo promedio final en el intervalo de 3,0 Å a 5,0 Å, se estrecha correspondientemente. Por ejemplo, a 800 °C, la cristalinidad debe ser aproximadamente del 25% para obtener un tamaño de microporo promedio dentro del intervalo de 3,0 Å a 5,0 Å. Sin embargo, a 1400 °C, la cristalinidad puede estar en cualquier lugar del 25% al 75% para garantizar el intervalo de tamaño de microporo promedio dado, y a 1700 °C, la cristalinidad puede estar en cualquier lugar del 35% al 75%. Sin embargo, se observa que las cristalinidades significativamente superiores al 75% pueden requerir temperaturas de pirólisis máximas tan altas, con el fin de producir un CMS que tenga un tamaño de poro de 5,0 Å o un poco menor, que se considere que no son prácticas. Además, tales altas cristalinidades pueden incluso prevenir la formación de microporos que son significativamente más pequeños que 5,0 Å, es decir, más cercanos a 3,0 Å, incluso a temperaturas máximas de pirólisis alcanzadas en exceso de 1700 °C.

Como también se ve en la TABLA 1, la preselección del tamaño de microporo promedio preciso deseado es posible simplemente conociendo o seleccionando la cristalinidad del precursor y luego empleando una temperatura de pirólisis máxima alcanzada que, en concierto con la cristalinidad conocida o seleccionada, producirá el tamaño de microporo promedio deseado.

Además del tamaño de microporos promedio, a menudo también es deseable en la técnica optimizar el volumen de microporos total, que puede medirse mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a la temperatura del N₂ líquido. Esto puede confirmarse adicionalmente mediante adsorción de helio (He) e intrusión de mercurio (Hg). Para la mayoría de las aplicaciones de separaciones, un volumen de microporo total de al menos 0,10 mL/g, preferiblemente al menos 0,15 mL/g, más preferiblemente al menos 0,20 mL/g, según el método BET a la temperatura de N₂ líquido, es necesaria para asegurar una adsorción de gas deseable comercialmente eficiente. Nuevamente, la presente invención proporciona, en ciertas realizaciones particulares, un proceso mediante el cual puede prepararse una composición que presenta una propiedad preseleccionada, es decir, un volumen de microporo preseleccionado. En este caso, los mismos dos parámetros, es decir, el porcentaje de cristalinidad del precursor y la temperatura máxima de pirólisis alcanzada, también pueden usarse o alternativamente para preseleccionar, o para predecir o caracterizar de otro modo el volumen de microporos de la composición después de la pirólisis. La relación entre estos tres aspectos está representada por la ecuación

$$V = 0,346 + 0,00208 \times C - 0,000152 \times T$$

Ecuación 2

en donde V es el volumen de microporo promedio en mililitros por gramo (mL/g), C es el porcentaje de cristalinidad precursora y T es la temperatura máxima de pirólisis alcanzada en grados Celsius, siempre que C sea del 25% al 75% y T sea de 800 °C a 1700 °C.

Se entenderá a partir de la Ecuación 2 que cualquier reducción de la cristalinidad del precursor (de nuevo, como en la Ecuación 1, insertada en la Ecuación 2 como un número racional mayor que cero) disminuirá el volumen de microporo en el CMS resultante. Sin embargo, puede preferirse una cristalinidad relativamente más baja, dentro del intervalo del 25% al 75%, en el precursor para obtener una composición que tenga el tamaño de microporo promedio deseado dentro del intervalo de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å) a través de pirólisis a una temperatura relativamente más baja dentro del intervalo de 800 °C a 1700 °C. Esto lleva a la conclusión de que el volumen de microporo promedio y el tamaño de microporo promedio están deseablemente equilibrados, y que un intervalo relativamente más estrecho de cristalinidades, preferiblemente en un intervalo de 35% a 55%, a menudo puede ser preferido para procesos de fabricación industrial en donde las temperaturas máximas de pirólisis operativas deseables son raramente más de 1200 °C. Se observa que, aunque es deseable en muchos casos abordar tanto el tamaño de microporo promedio como el volumen de microporo promedio simultáneamente, los expertos en la materia reconocerán que combinar las dos ecuaciones (Ecuación 1 y Ecuación 2) en una sola ecuación requeriría una suposición que existe una geometría de microporos estándar, una suposición que puede no ser correcta en un sistema dado y que, por lo tanto, puede introducir un error no deseado en el cálculo. Por lo tanto, es preferible la aplicación de las dos ecuaciones individuales a cualquier sistema dado.

En la presente invención, el volumen de microporo promedio general también puede aumentarse en realizaciones particulares aplicando tensión a la película o fibra, durante el pretratamiento, la pirólisis, o ambas. Esta tensión se aplica preferiblemente para mantener la película o fibra en su mayor dimensión presentada, o en algún porcentaje de la misma, antes del pretratamiento y/o pirólisis. Por ejemplo, puede ser deseable aplicar suficiente tensión para mantener la película o fibra en, por ejemplo, 80%, o 75%, o 90% de la mayor dimensión presentada por la fibra antes de su pretratamiento y/o pirólisis. Dicha tensión puede variar de 0,01 MPa a 10 MPa, preferiblemente de 0,1 a 1 MPa, y lo más preferiblemente de 0,1 a 0,5 MPa.

Es de particular interés que el tamaño de microporo promedio y/o el volumen de microporo promedio de las composiciones de la invención parecen sufrir poca o ninguna alteración cuando factores adicionales, que incluyen pero no se limitan a, la velocidad de rampa para alcanzar la temperatura de pirólisis máxima alcanzada, y/o se introduce y/o considera el tiempo de mantenimiento a la temperatura de pirólisis máxima alcanzada. Por ejemplo, para fines industriales, las velocidades de rampa que varían de 2 °C/min a 10 °C/min son típicas, y los tiempos de retención pueden variar de 0 minutos (min) (es decir, rampa a la temperatura máxima alcanzada seguida de activo inmediato o

son típicos la reducción de la temperatura pasiva) hasta 60 minutos (es decir, mantener la temperatura máxima de pirólisis alcanzada durante hasta 60 minutos antes de la reducción de la temperatura activa o pasiva). Sin embargo, cuando las composiciones de la invención se preparan en condiciones en donde se alteran estos parámetros, el tamaño de microporo promedio y/o el volumen de microporo medio pueden preseleccionarse o predecirse de manera fiable según las ecuaciones de caracterización dadas.

Después de la pirólisis, se completa una realización de las composiciones de CMS inventivas, que tiene un tamaño de microporo promedio que varía de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å). El tamaño de microporo promedio varía de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å) y, por lo tanto, es capaz de admitir moléculas de propileno y excluir las moléculas de propano. Por lo tanto, las composiciones de la invención son particularmente deseables para estas separaciones particulares, pero pueden, en otras realizaciones no limitantes, ser útiles en ciertas otras separaciones.

El CMS final generalmente aparecerá como un polvo finamente dividido que tiene un área de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET) que varía de 300 metros cuadrados por gramo (m^2/g) a $1500 m^2/g$, y un tamaño de partícula promedio que varía de 10 μm a 1000 μm , preferiblemente de 30 μm a 300 μm . Sin embargo, como será bien conocido por los expertos en la materia, tales polvos pueden ser inadecuados para su uso en aplicaciones de separación típicas, como en lechos compactos convencionales que incluyen, por ejemplo, lechos fijos. Esto se debe a que las geometrías de empaque pueden, en tales aplicaciones, ser lo suficientemente densas como para inhibir seriamente el flujo y crear tiempos de tránsito inaceptables y caídas de presión.

Para contrarrestar estos problemas, los CMS inventivos pueden usarse como base para formar pelets de CMS o láminas de fibra tejida de CMS o monolitos que ofrecen un manejo significativamente más conveniente, así como una integridad estructural muy mejorada, en comparación con los polvos. En algunas realizaciones, tales pelets u láminas de fibra tejida también pueden ofrecer tiempos de tránsito más deseables y más fáciles de controlar. Tales pueden prepararse de una variedad de formas que pueden ser, o serán conocidas de ahora en adelante, para los expertos en la materia. Sin embargo, en ciertas realizaciones particularmente preferidas, se ha encontrado que los siguientes procesos de la invención son particularmente eficaces.

En el caso de las perlas, fibras o películas de CMS pirolizadas, tales pueden triturarse primero a un tamaño de partículas promedio que varía de 10 μm a 300 μm , preferiblemente de 20 μm a 200 μm , y lo más preferiblemente de 30 μm a 100 μm . La molienda puede llevarse a cabo utilizando un equipo de molienda convencional, que incluye, por ejemplo, un mortero y una maja a escala de laboratorio, o un equipo de molienda comercial como, entre otros, un molino de chorro o un molino de impacto. La fibra o película de CMS molida pirolizada puede combinarse después con un aglutinante. Este aglutinante puede ser, en ciertas realizaciones, un aglutinante celulósico, tal como la celulosa misma, o un éter de celulosa o un éster de celulosa. En una realización, puede ser metilcelulosa. En ciertas realizaciones, también se incluye una proporción de agua con el aglutinante, para formar una pasta. Por lo tanto, es deseable en general que el aglutinante sea un material relativamente hidrofílico, que se define en el presente documento como un aglutinante que está más atraído por el agua que por la película o fibra de CMS molida, tal como el recubrimiento o el relleno de poros de la película o fibra CMS por el aglutinante se reduce o minimiza. Esto ayuda a evitar al menos algo de la reducción en el volumen de microporo promedio que puede resultar de dicho recubrimiento o relleno de poros, y es la razón por la que el aglutinante deseable se define en el presente documento como un aglutinante sustancialmente "sin recubrimiento". "Sustancialmente", como se usa en el presente documento, significa que hay menos de una reducción del 10%, preferiblemente menos de una reducción del 5%, y más preferiblemente menos de una reducción del 2%, en el volumen de microporo promedio, en comparación con el volumen de microporo promedio de la película o fibra de CMS molida sin la presencia de ningún aglutinante. Por lo tanto, sin querer limitarse a ninguna teoría, se especula que en el sistema aglutinante/agua/CMS, el material de CMS puede ser relativamente hidrófobo, lo que contribuye a la actividad "sin recubrimiento" de la combinación aglutinante/agua. Al mismo tiempo, el aglutinante como se emplea en el presente documento preferiblemente proporciona integridad estructural y resistencia mecánica al pelet después de que se elimina el agua del mismo.

En proporción, es deseable que la relación en peso, del aglutinante sin recubrimiento a las perlas de CMS molidas, pirolizadas, fibra o película en la pasta, sea menor que 0,5:1, más preferiblemente menor que 0,25:1, y lo más preferiblemente menor de 0,05:1. La relación aglutinante/agua está preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 1:3, para asegurar que la pasta se pueda extruir convenientemente.

Una vez que se prepara una formulación de aglutinante adecuada, puede extruirse preferiblemente con ariete para formar cualquier forma deseada, pero para muchos propósitos es conveniente una forma esencialmente lineal. La extrusión del ariete permite la formación de pelets relativamente grandes sin reducir significativamente la capacidad del aglutinante sin revestimiento para minimizar la migración de agua mientras imparte una alta resistencia a la humedad después de la extrusión. Es deseable que los pelets finales presenten una distribución de longitud relativamente estrecha y un diámetro que varía preferiblemente de 1 milímetro (mm) a 10 mm, más preferiblemente de 2 mm a 5 mm. La relación de aspecto diámetro/longitud varía preferiblemente de 1:1 a 1:5. Se observa que la extrusión a través de una matriz convencional de 5 mm puede dar como resultado pelets relativamente alargados que después pueden cortarse convenientemente a las longitudes deseadas, que en ese punto son adecuadas para secar, por ejemplo, en un horno de secado a una temperatura que varía de 50 °C a 100 °C, durante un tiempo que varía de 1 hr a 24 hr, para formar pelets que contienen CMS mecánicamente fuertes. Es preferible que los pelets mismos presenten una macroporosidad, es decir, presencia de poros que tienen un diámetro promedio mayor de 50

nanómetros (nm), que varía de 10 por ciento en volumen (% en vol) a 50% en vol, más preferiblemente de 20% en vol a 40% en vol, y lo más preferiblemente de 25% en vol a 35% en vol.

En una realización alternativa, puede prepararse una configuración de CMS útil formando primero fibras del precursor de PVDC a través de extrusión por fusión, como se describió previamente, que tienen el espesor aproximado preferido, diámetros de sección transversal o anchura, según corresponda, es decir, que van desde 10 μm a 1000 μm , preferiblemente de 20 μm a 500 μm , y lo más preferiblemente de 30 μm a 300 μm . En realizaciones separadas, estas fibras del precursor pueden tejerse primero juntas para formar una lámina tejida, después pretratarse como se describe anteriormente, y finalmente pirolizarse para formar un adsorbente de fibra tejida; o las fibras precursoras pueden tratarse primero, después las fibras pretratadas tejidas para formar una lámina de fibra tejida, y finalmente la lámina de fibra tejida se piroliza para formar el adsorbente de fibra tejida. De estas dos realizaciones, con frecuencia se prefiere tejer primero las fibras precursoras, antes del pretratamiento, ya que el pretratamiento tiende a hacer que las fibras sean más rígidas y, por lo tanto, más difíciles de tejer después. Cualquiera de los dos enfoques puede permitir la inclusión de los niveles deseables de huecos, también conocidos como macrovideos o macroporos (es decir, que tienen diámetros promedio superiores a 50 nm), donde las fibras se cruzan entre sí, lo que puede cumplir una función equivalente a la que ofrece el empaque geometrías de pelets, es decir, para asegurar una velocidad de transporte de masa deseable y, por lo tanto, un rendimiento deseable para aplicaciones de lecho empacado a escala relativamente grande. En algunas realizaciones, es deseable que el espacio vacío total representado por dicha lámina de fibra tejida oscile entre 10% en vol y 50% en vol, más deseablemente entre 20% en volumen y 40% en volumen, y lo más deseablemente entre 25% en volumen y 35% en vol, medido por la porosimetría de mercurio. Un método adecuado para esto se describe en, por ejemplo, Liu J., Han C, McAdon M., Goss J., Andrews K., "High throughput development of one carbon molecular sieve for many gas separations," *Microporous Mesoporous Mater.* (2015) 206, 207-216. Se observa que estos intervalos de volumen vacío preferidos se correlacionan sustancialmente con los intervalos de macroporosidad preferidos para los pelets.

Una vez que se ha preparado la estructura de pelets de CMS o la estructura de lámina de fibra tejida y se completa la pirólisis, está lista para usarse en un proceso de separación real. Sin embargo, debe entenderse que, alternativamente, es posible usar el polvo de CMS pirolizado (que no ha sido peletizado ni formado en una estructura de lámina de fibra tejida) para fines de separación como se describe a continuación. Los expertos en la materia conocerán bien los medios y métodos para preparar un lecho o columna empacados, o para hacer una estructura adsorbente laminar que comprenda láminas de fibra tejida, a través de la cual se pueda pasar la mezcla deseada de gases para lograr la separación de los mismos. Como se observó, una mezcla particular, pero no limitante, de gases que pueden separarse convenientemente en la presente invención es una mezcla que comprende C_3H_6 y C_3H_8 . En este caso, la mezcla y la estructura de CMS pueden ponerse en contacto en condiciones adecuadas para adsorber al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 8% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, de al menos un primer gas (en este caso, C_3H_6), de modo que el primer gas se separe de al menos un segundo gas (en este caso, C_3H_8); recuperando el segundo gas (C_3H_8); desorber el primer gas (C_3H_6); y finalmente recuperando el primer gas (C_3H_6). Puede usarse un enfoque similar con un número ilimitado de otros pares de gases, que tengan diámetros moleculares representativos diferenciados de tal manera que al menos uno de ellos se encuentre dentro del intervalo de 0,4 nm (4,0 Å) a 0,43 nm (4,3 Å), y en donde el tamaño de microporo promedio del CMS se ha seleccionado para que se encuentre en algún punto entre los dos diámetros moleculares representativos diferentes. Esta separación puede lograrse de manera eficaz utilizando técnicas tradicionales de oscilación de presión, donde se alternan los ciclos de adsorción y desorción. Otros medios pueden incluir, por ejemplo, procesos de adsorción por oscilación de temperatura y adsorción de un gas, por ejemplo, de propileno de la mezcla de propileno/propano, seguido de desorción, que se realiza mediante la purga con un gas inerte. En realizaciones particulares, es deseable que el factor de separación de los gases seleccionados sea al menos 10, preferiblemente al menos 20, más preferiblemente al menos 40, y lo más preferiblemente al menos 50.

Ejemplos 1-10 y ejemplos comparativos 1-24

Se preparan una serie de ejemplos (ES) y muestras comparativas (CS) a partir de cloruro de polivinilideno que se copolimeriza con un monómero seleccionado de acrilato de metilo (MA), acrilato de etilo (EA) o acrilato de butilo (BA), estando presente el monómero en cada caso en una cantidad mostrada en la TABLA 2. En cada caso, la copolimerización se lleva a cabo mediante polimerización en suspensión. En general, esto incluye mezclar los monómeros seleccionados según su relación en peso con un iniciador de polimerización y luego llevar a cabo la reacción de polimerización en una dispersión de agua. El polvo de copolímero se seca para eliminar el agua y los monómeros sin reaccionar. Después, se tamiza el polvo y se selecciona la porción de malla de 30-50 U.S. del mismo, para asegurar la uniformidad, para la preparación de CMS.

El polvo del precursor se deshidroclora para pretratarlo, a una temperatura de 130 °C durante 24 h, seguido de 150 °C durante 24 h, en un horno de purga con 2 litros por minuto (L/min) de aire.

Después del pretratamiento de deshidrocloración, el polvo pretratado se piroliza en un procedimiento de pirólisis de tres etapas. La primera etapa incluye cargar muestras de 300 gramos (g) de resina de cloruro de vinilideno (copolímero) en un horno a baja temperatura. Un depurador conectado a este horno contiene una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% en peso. El horno cargado se calienta primero a una velocidad de rampa de 1 °C/min a 130 °C y se mantiene durante 24 h, después se calienta a una velocidad de rampa de 1 °C/min a 150 °C y se mantiene

durante 24 h por debajo de 2 L/min de purga de aire, antes de enfriar a temperatura ambiente.

Después, la segunda etapa de la pirólisis incluye cargar el polvo del precursor en un horno de retorta de pie cúbico. Un depurador conectado a este horno contiene una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% en peso. El horno cargado se calienta a 650 °C a una velocidad de rampa de 5 °C/min y se mantiene durante 15 min, bajo 2 L/min de nitrógeno, antes de enfriar a temperatura ambiente.

Después se lleva a cabo una tercera etapa de pirólisis en un horno de grafito. Las muestras del polvo del precursor (10 g cada una) del procesamiento de la segunda etapa en el horno de retorta se cargan, a su vez, en un bote de grafito que mide 10,16 cm por 10,16 cm x 1,27 cm (4 pulgadas por 4 pulgadas por 0,5 pulgadas (4" x 4" x 0,5")). El bote que contiene cada muestra se calienta según las condiciones que se muestran para las muestras inventivas y comparativas en la TABLA 2, con una purga de nitrógeno de 10 L/min (un volumen de renovación cada 12 min). Al completar la tercera etapa de pirólisis para cada uno, el horno se enfría a una velocidad de rampa de 10 °C/min a 450 °C, por debajo del cual se deja enfriar el horno a temperatura ambiente a una velocidad más lenta debido a las limitaciones de transferencia de calor.

La TABLA 2 también muestra las propiedades de las composiciones de CMS formadas en base a seis variables de proceso: 1) Temperatura de pirólisis máxima alcanzada; 2) Tiempo de mantenimiento a la temperatura de pirólisis máxima alcanzada; 3) Velocidad de rampa hasta alcanzar la temperatura máxima de pirólisis; 4) Tipo de comonomero; 5) Contenido de comonomero; y 6) Cristalinidad precursora. El volumen de microporo total se mide usando un método t-plot BET de N₂, que se usa normalmente en la técnica.

El tamaño de microporo promedio, denominado alternativamente el tamaño de microporo eficaz o el tamaño de microporos promedio eficaz, también se mide, utilizando un método de adsorción cinética que utiliza múltiples moléculas de sonda. Para estimar el tamaño de microporo eficaz de cada adsorbente de CMS, primero, se determinan todos los pares de gases de sonda con selectividad superior a 10 para cada adsorbente de CMS. Para cada par de gases que tiene una selectividad mayor o igual a 10, la molécula más pequeña rechazada y la molécula más grande adsorbida se seleccionan como el par de moléculas definitorias. Entonces, el promedio de los diámetros moleculares representativos de este par de moléculas definitorias se toma como el tamaño de microporo eficaz de ese adsorbente CMS particular.

Por ejemplo, las moléculas de gas más pequeñas y más grandes que son rechazadas y aceptadas por el adsorbente del Ejemplo 1 (EJ 1) son C₃H₈ (0,43 nm (4,3 Å)) y C₂H₆ (0,41 nm (4,1 Å)), respectivamente. En consecuencia, el tamaño eficaz de microporos del adsorbente EJ 1 se estima y se entiende que es de 0,42 nm (4,2 Å).

TABLA 2 Parámetros y propiedades de preparación de CMS

Muestra (ES o CS #)	Temperatura. [°C]	Tiempo de retención ** [min]	Velocidad de rampa [°C/-min]	Comonomero	Contenido de comonomero [% mol]	Cristalinidad *** [%]	Volumen de microporos [mL/g]	Tamaño de microporo eficaz [nm] ([Å])
CS 1	1075	30	6	MA	8,4	53	0,309	0,58 (5,8)
CS 2	950	30	6	EA	6,7	63	0,342	0,58 (5,8)
CS 3	700	30	2	BA	5	70	0,334	0,58 (5,8)
CS 4	950	60	10	BA	5	70	0,338	0,58 (5,8)
CS 5	1075	60	2	EA	5	71	0,313	0,58 (5,8)
CS 6	950	0	2	MA	8,4	53	0,260	0,58 (5,8)
CS 7	1200	30	10	MA	5	71	0,383	0,58 (5,8)
CS 8	700	60	10	EA	8,4	46	0,340	0,58 (5,8)
CS 9	1200	0	2	EA	6,7	63	0,318	0,52 (5,2)
CS 10	825	30	10	BA	8,4	37	0,271	0,52 (5,2)
ES 1	1200	60	6	BA	8,4	37	0,246	0,42 (4,2)
CS 11	825	60	2	MA	6,7	65	0,363	0,58 (5,8)

ES 2 797 051 T3

Muestra (ES o CS #)	Temperatura. [°C]	Tiempo de retención ** [min]	Velocidad de rampa [°C/-min]	Comonómero	Contenido de comonómero [% mol]	Cristalinidad *** [%]	Volumen de microporos [mL/g]	Tamaño de microporo eficaz [nm] (Å)
CS 12	1075	0	10	BA	6,7	45	0,293	0,52 (5,2)
CS 13	700	0	6	MA	6,7	65	0,371	0,62 (6,2)
CS 14	825	0	6	EA	5	71	0,367	0,58 (5,8)
CS 15	1250	30	6	EA	8,4	46	0,292	0,46 (4,6)
ES 2	1025	30	6	BA	8,4	37	0,276	0,42 (4,2)
ES 3	1200	30	6	BA	8,4	37	****	0,42 (4,2)
ES 4	1575	30	6	EA	6,7	63	****	0,42 (4,2)
ES 5	1450	30	6	EA	6,7	63	0,242	0,42 (4,2)
CS 16	1200	30	6	MA	6,7	65	0,324	0,52 (5,2)
CS 17	1450	30	6	BA	8,4	37	****	0,34 (3,4)
ES 6	1575	30	6	MA	8,4	53	0,204	0,42 (4,2)
CS 18	1450	30	6	MA	5	71	0,300	0,46 (4,6)
CS 19	1700	30	6	BA	6,7	45	****	0,35 (3,5)
ES 7	1200	30	6	BA	8,4	37	0,204	0,40 (4,0)
ES 8	1700	30	6	MA	5	71	0,176	0,42 (4,2)
ES 9	1325	30	6	BA	6,7	45	0,249	0,42 (4,2)
CS 20	1700	30	6	EA	8,4	46	****	0,33 (3,3)
CS 21	1325	30	6	MA	8,4	53	0,312	0,46 (4,6)
CS 22	1575	30	6	BA	5	70	0,182	0,37 (3,7)
CS 23	1200	30	6	EA	5	71	0,346	0,52 (5,2)
CS 24	1325	30	6	EA	5	71	0,317	0,46 (4,6)

* Temperatura de pirólisis máxima alcanzada

** Tiempo de mantenimiento a la temperatura de pirólisis máxima alcanzada

*** La cristalinidad del precursor (es decir, de la composición previa a la pirólisis)

**** Volumen de microporo demasiado bajo para medir por el Método BET de N₂

Ejemplo 18

Cuatro (4) muestras de ejemplo (EJ), denominadas como ES 1, ES 5, ES 6 y ES 9, que se muestran en la TABLA 2 con un tamaño de microporo eficaz de 0,42 nm (4,2 Å), se utilizan para un experimento para comparar rendimiento de adsorción cinética en separaciones de propileno y propano. Para calcular la selectividad, se utiliza la fórmula que se muestra en la ecuación (3).

5

$$\text{Alpha - PD} = \frac{t_{0,5 \text{ C}_3\text{H}_8}}{t_{0,5 \text{ C}_3\text{H}_6}} \times \frac{\Delta P_{\text{C}_3\text{H}_6}}{\Delta P_{\text{C}_3\text{H}_8}}$$

(Ecuación 3)

5 En la ecuación "ΔP" representa la caída de presión (de 0,31 MPa (45 psi), presión inicial a la presión de equilibrio) debido a la adsorción, que es proporcional a la cantidad de adsorción según la ley de los gases ideales. La adsorción de medio tiempo ("t_{0,5}") representa el tiempo en que ocurre el 50% de la caída de presión (adsorción), que corresponde a la velocidad de difusión. La selectividad ("Alpha-PD") se define en la siguiente ecuación para tener en cuenta tanto el equilibrio como las selectividades cinéticas. Los resultados para las cuatro muestras de ejemplo analizadas se muestran en la TABLA 3.

TABLA 3: resumen de adsorción cinética de C₂H₄/C₂H₆ de muestras de CMS: ES 1, 6, 8 y 13

Muestra	Δ P C3H6 (MPa) ([psi*])	t _{0,5} C3H6 [min]	Δ P C3H8 (MPa) ([psi*])	t _{0,5} C3H8 [min]	Alpha-PD [-]	Volumen de microporo [cm ³ /g]
ES 1	0,23 (33,1)	4,4	0,4 (5,3)	100	142	0,246
ES 5	0,19 (27,3)	4,9	0,09 (12,7)	53	23	0,242
ES 6	0,19 (27,8)	6,3	0,04 (5,8)	95	72	0,204
ES 9	0,19 (27)	5,4	0,05 (7,3)	60	41	0,249

*1 psi = aproximadamente 0,007 MPa

10 Se observa que los investigadores creían previamente que la zeolita 4A, con un tamaño de microporo eficaz de aproximadamente 0,42 nm (4,2 Å), ofrecía el mejor potencial para su uso en separaciones de propileno/propano. Sin embargo, se sabe que el volumen de microporo de la zeolita 4A es de 0,20 mL/g. Véase, por ejemplo, Da Silva F.A., Rodrigues A.E., "Adsorption Equilibria and Kinetics for Propylene and Propane over 13X and 4A Zeolite Pellets," Ind. Eng. Chem. Res. (1999) 38, 2051-2057. Así, ciertas realizaciones de la presente invención pueden ofrecer aumentos significativos en el volumen de microporo, y un volumen mayor generalmente da como resultado un mayor rendimiento.

15 También se observa que el "tamaño de microporo eficaz" se refiere a tamaños de poro que son eficaces para dar como resultado la separación, pero que pueden ofrecer velocidades de difusión mayores o menores que dependen en parte de la geometría.

Ejemplo 19

20 Se realiza una medición de selectividad de etileno/etano usando ES 7 en una adsorción cinética de alto rendimiento. Los resultados de esta separación se muestran en la TABLA 4. Estos resultados muestran que, no solo el etano se adsorbe en un grado mucho menor en el CMS de la invención que el etileno, debido a la caída de presión resultante de la adsorción, también se adsorbe mucho más lentamente, por un factor de aproximadamente 10. Por lo tanto, las dos moléculas pueden separarse fácil y eficazmente usando las composiciones de la invención.

TABLA 4: resumen de adsorción cinética de C₂H₄/C₂H₆ de la muestra CMS: ES 11

Δ P C2H4 (MPa) ([psi *])	t _{0,5} C2H4 [min]	Δ P C2H6 (MPa) ([psi *])	t _{0,5} C2H6 [min]	Alpha-PD [-]
0,22 (31,3)	3,4	0,11 (16,6)	27,8	15

*1 psi = aproximadamente 0,007 MPa

25

Ejemplo 20

30 Se lleva a cabo una medición de selectividad de nitrógeno/metano usando CS 22 en una adsorción cinética de alto rendimiento. Los resultados de esta separación se muestran en la TABLA 5. Estos resultados muestran que, aunque el nitrógeno se adsorbe en menor medida que el metano, debido a la caída de presión resultante de la adsorción, se adsorbe casi 40 veces más rápido que el metano. Por lo tanto, la composición de CMS proporciona una separación cinética eficaz de estas dos moléculas.

TABLA 4: resumen de adsorción cinética de N₂/CH₄ de la muestra CMS: ES 16

Δ P N2 (MPa) ([psi *])	t _{0,5} N2 [min]	Δ P CH4 (MPa) ([psi *])	t _{0,5} CH4 [min]	Alpha-PD [-]
0,07 (9,4)	0,5	0,11 (15,9)	18,3	22

*1 psi = aproximadamente 0,007 MPa

Ejemplo 21

Se realiza una medición de selectividad de propano (representativo de una parafina de cadena lineal) e isobutano (representativo de una parafina de cadena ramificada) usando CS 21 en una adsorción cinética de alto rendimiento. Los resultados de esta separación se muestran en la TABLA 6. Estos resultados muestran que el propano se adsorbe tanto en mayor medida como también casi 4 veces más rápido que el isobutano. Por lo tanto, la composición de CMS proporciona una separación eficaz de estas dos moléculas. Además, se observa que, debido a que el volumen de microporo de este CMS (es decir, 0,312 mL/g) es significativamente mayor que el de Zeolita 5A (es decir, 0,198 mL/g), actualmente se utiliza para ciertas parafinas comerciales de cadena separada lineal/ramificada, tales como separaciones de n-butano/i-butano, el CMS puede ofrecer una ventaja comparativa y significativa.

TABLA 6: resumen de adsorción cinética de C₃H₈/i-C₄H₁₀ de la muestra CMS: ES 15

ΔP C ₃ H ₈ (MPa) ([psi *])	t _{0,5} C ₃ H ₈ [min]	ΔP i-C ₄ H ₁₀ (MPa) ([psi *])	t _{0,5} i-C ₄ H ₁₀ [min]	Alpha-PD [-]	Volumen de microporo [cm ³ /g]
0,18 (25,5)	5,3	0,01 (0,8)	28	168	0,312
*1 psi = aproximadamente 0,007 MPa					

Ejemplos 22-24

Tres ejemplos de cintas de copolímero extruido por fusión, designadas como ES 22, ES 23 y ES 24, que comprenden monómero de cloruro de vinilideno y, como comonómeros con ellas, se preparan 4,8% en peso de acrilato de metilo (MA), 8,5% en peso de MA o 17,6% en peso de cloruro de vinilo (VC) respectivamente. Se colocan aproximadamente 5 g de cintas PVDC en aluminio.

las bandejas de (Al) y permite que se encojan libremente durante la etapa de pretratamiento. Las películas de PVDC se mantienen en un horno de un pie cúbico purgado por aproximadamente 10 L/min de aire. La temperatura del horno se eleva a 130 °C con una rampa de 1 °C/min y se mantiene durante 24 horas, después se eleva a 150 °C con una velocidad de rampa de 1 °C/min y se mantiene durante otras 24 horas, antes de enfriar a temperatura ambiente. La cristalinidad de cada una de las cintas se muestra en la TABLA 7. En comparación con la cristalinidad de las resinas polimerizadas en la TABLA 2, la cristalinidad en las cintas después de la extrusión por fusión se reduce en una cantidad que varía del 10% al 30%.

TABLA 7: cristalinidad de varios precursores de PVDC

Precursor #	Copolímero (morfología)	Cristalinidad [%]
ES 22	4,8% en peso de MA (cinta extruida por fusión)	50
ES 23	8,5% en peso de MA (cinta extruida por fusión)	38
ES 24	17,6% en peso de VC (cinta extruida por fusión)	35

Se cargan muestras de aproximadamente 2 g de cada una de las películas pretratadas en un horno de tubo de cuarzo de una pulgada de diámetro. El horno de tubo cargado con las muestras de resina se eleva después de 550 °C a 1000 °C a una velocidad de rampa de 5 °C/min o 10 °C/min, respectivamente, para finalizar la reacción de liberación de HCl. La película carbonizada obtenida del primer paso de la pirólisis se coloca luego en un horno ASTRO™ (ASTRO es una marca registrada de Astro Thermal Tec Ltd.) con calentamiento eléctrico, enfriamiento por agua y purga de argón (Ar). La temperatura se eleva de 1000 °C a la temperatura final (es decir, temperatura máxima alcanzada) de 1500 °C en una rampa de 10 °C/min, y se mantiene a la temperatura final durante 15 min. Las condiciones de pirólisis se muestran en los nombres de las muestras de la siguiente manera: tiempo de retención de temperatura final en rampa. Así, por ejemplo, la notación "5C-1000-15min" define una rampa de 5 °C/min, una temperatura final de 1000 °C y un tiempo de retención de 15 min durante la pirólisis. La adsorción cinética de alto rendimiento se realiza en un sistema de reactor de alto rendimiento (HTR) instalado en una caja triple seca. Los gases de adsorbato (propileno C₃H₆ y propano C₃H₈) pueden inyectarse en cada celda a una presión y temperatura controladas. Las mediciones de adsorción cinética se realizan en la siguiente secuencia: (1) cargar aproximadamente 0,5 g de muestra de CMS en las células de alto rendimiento de 14 cm³; (2) desgasificar a 140 °C durante 4 horas con una purga N₂ semicontinua; (3) introducir el C₃H₆ gas a una presión de 0,31 MPa (45 libras por pulgada cuadrada) y controlar la caída de presión durante 8 horas a 35 °C; (4) desgasificar a 140 °C durante 24 h por purga de N₂; e (5) introducir el C₃H₈ gas a 0,31 MPa (45 psi) de presión y controlar la caída de presión durante 96 horas a 35 °C.

La TABLA 8 muestra los resultados de adsorción cinética de alto rendimiento en las cintas de carbono pirolizadas. Debido a que cada una de las células de adsorción contiene (1) la misma cantidad de adsorbente de CMS (0,5 g); (2) el mismo volumen (14 mililitros, mL); y (3) se presuriza a la misma presión inicial de 0,31 MPa (45 libras por pulgada cuadrada); la caída de presión (ΔP) es, por lo tanto, un indicador de la cantidad de gas adsorbido por el adsorbente. Los resultados muestran que, para los adsorbentes de CMS preparados a partir del mismo tipo de precursor, ΔP de C_3H_6 y C_3H_8 es aproximadamente el mismo a baja temperatura de pirólisis. ΔP de ambos gases de adsorbato aumenta ligeramente y después disminuye a medida que aumenta la temperatura de pirólisis. Cuando se piroliza a 1500 °C, la película CMS del precursor de 4,8% en peso de MA muestra la selectividad de C_3H_6/C_3H_8 tan alta como 50. Además, cuando se piroliza a más de 1000 °C, las películas de CMS del precursor de 8,5% en peso de MA y 17,6% en peso de VC muestran algo de selectividad de C_3H_6/C_3H_8 .

A partir de los resultados anteriores, entonces, puede concluirse que los materiales selectivos de propileno/propano pueden prepararse más convenientemente en forma de cintas extruidas por fusión que en forma de resinas polimerizadas porque las cintas extruidas por fusión pueden pirolizarse a temperatura más baja que las resinas para lograr una selectividad comparable. La temperatura final de pirólisis para la resina de 4,8% en peso de MA disminuye de aproximadamente 1700 °C para la resina como polimerizada a aproximadamente 1500 °C en la cinta extruida por fusión. De manera similar, la temperatura de pirólisis final para la resina de 8,6% en peso de MA disminuye de aproximadamente 1300 °C para la resina as-polimerizada a aproximadamente 1000 °C en la cinta extruida por fusión. Esto muestra que la extrusión por fusión reduce la cristalinidad de los copolímeros de PVDC, lo que a su vez permite la formación de microporos selectivos de propileno/propano a temperaturas de pirólisis más bajas.

TABLA 8: resumen de adsorción cinética de C_3H_6/C_3H_8 de películas CMS

Cinta-Velocidad de rampa-Temperatura de pirólisis-Tiempo de pirólisis	$\Delta P C_3H_6$ (MPa) ([psi **])	t0.5 C_3H_6 [min]	$\Delta P C_3H_8$ (MPa) ([psi **])	t 0,5 C_3H_8 [min]	Alpha-PD [-]
SARAN * Tape-MA 4,8% en peso -5C-850-15min	0,12 (17)	7	0,11 (16)	8	1
SARAN Tape-MA 4,8% en peso-10C-1000-15min	0,12 (18)	5	0,12 (17)	5	1
SARAN Tape-MA 4,8% en peso-10C-1200-15min	0,14 (20)	3	0,13 (19)	5	2
SARAN Tape-MA 4,8% en peso-10C-1500-15min	0,12 (18)	19	0,04 (6)	300	50
SARAN Tape-MA 8,5% en peso-5C-800-15min	0,11 (16)	5	0,0 (14)	4	1
SARAN Tape-MA 8,5% en peso-5C-900-15min	0,12 (17)	4	0,10 (14)	4	1
SARAN Tape-MA 8,5% en peso-5C-1000-15min	0,12 (17)	3	0,10 (14)	38	18
SARAN Tape-MA 8,5% en peso-5C-1000-60min	0,11 (16)	3	0,09 (13)	36	18
SARAN Tape-VC 17,6% en peso-10C-1000-15min	0,10 (14)	3	0,09 (13)	3	1
SARAN Tape-VC 17,6% en peso-10C-1200-15min	0,04 (6)	67	0,02 (3)	246	7
SARAN Tape-VC 17,6% en peso-10C-1500-15min	0,01 (2)	125	0,01 (1)	450	6

*SARAN es una marca registrada de The Dow Chemical Company
 **1 psi = aproximadamente 0.007 MPa

Ejemplos 25-41

Dos tipos de fibras de CMS de 0,28 milímetros (mm) de diámetro (obtenidas de SATTI™, Alemania, y denominadas

5 "pelo de muñeca" debido al hecho de que la mayor aplicación de la fibra es el cabello usado en muñecas de juguete para niños) se pretratan según dos métodos: Método A, en donde la fibra se mantiene a una longitud constante durante el paso de pretratamiento, y Método B, en donde se permite que la fibra se encoja libremente durante la etapa de pretratamiento. Ambos métodos se llevan a cabo bajo los mismos perfiles de temperatura que se muestran en el Ejemplo 1. Se observa que la fibra siempre se rompe en el medio del pretratamiento cuando se intenta mantener una longitud constante. Las fibras rotas se encogen de manera similar a las que se dejan encoger libremente. La cristalinidad de las fibras del precursor se muestra en la TABLA 9.

TABLA 9: Cristalinidad de la fibra PVDC de 0,28 mm

Copolímero (morfología)	Cristalinidad [%]
4,8% en peso de MA (fibra de 0,28 mm)	47

10 Las fibras se someten a pirólisis a diferentes temperaturas. La TABLA 10 muestra los resultados de adsorción cinética de las fibras correspondientes a la pirólisis a cada temperatura. Hay una ventana de temperatura de pirólisis que varía de aproximadamente 850 °C a 1000 °C para que ambos tipos de fibras CMS alcancen una selectividad óptima de C₃H₆/C₃H₈. La ventana de temperatura es significativamente más baja que la temperatura de pirólisis de 1500 °C que se requiere para la película CMS, a pesar del hecho de que tanto las fibras como la película se preparan a partir del mismo precursor de 4,8% en peso de MA. La principal diferencia entre la película y las fibras está en sus respectivas morfologías cristalinas, que dependen en gran medida del proceso de extrusión por fusión empleado. La película de 4,8% en peso de MA se extruye con una cantidad insignificante de estiramiento aplicado y se deja cristalizar lentamente durante un período de tiempo de aproximadamente dos días. En contraste, cuando se usa una relación de estiramiento tan alta como 4 para fundir las fibras de hilatura, el proceso de cristalización ocurre en el lapso de tiempo de unos pocos segundos. Se observa que los cristalitas en la fibra estirada son generalmente mucho más pequeños y más alineados que los de las películas, aunque los niveles de cristalinidad en la película y los precursores de la fibra son aproximadamente los mismos, como se muestra en la TABLA 7 y la TABLA 9. Sin el deseo de estar sujeto a cualquier teoría, se especula que el aumento de la alineación de los cristalitas en el precursor, debido al estiramiento, puede reducir la reticulación y, tras la pirólisis, aumentar la grafitización, lo que a su vez puede resultar en la necesidad o tolerancia de un temperatura de pirólisis más baja. La temperatura de pirólisis más baja para la generación de fibra de CMS también da como resultado un proceso de producción de pirólisis más económico para fines de escala.

15

20

25

TABLA 10: resumen de adsorción cinética de alto rendimiento de C₃H₆/C₃H₈ para fibras de CMS

Ejemplo	Método-Morfología-Atmósfera-Tensión/sin tensión-Velocidad de rampa-Temperatura de pirólisis-Tiempo de pirólisis	ΔP C ₃ H ₆ (MPa) ([psi])	t _{0,5} C ₃ H ₆ [min]	ΔP C ₃ H ₈ (MPa) ([psi])	t _{0,5} C ₃ H ₈ [min]	Alfa [-]
ES 25	A-Doll Hair-Air-tension-5C-550-15min	0,12 (17)	3	0,10 (14)	7	3
ES 26	A-Doll Hair-Air-tension-5C-700-15min	0,12 (17)	4	0,10 (14)	6	2
ES 27	A-Doll Hair-Air-tension-5C-850-15min	0,13 (19)	5	0,08 (12)	55	19
ES 28	A-Doll Hair-Air-tension-5C-900-15min	0,13 (19)	8	0,08 (12)	738	138
ES 29	A-Doll Hair-Air-tension-5C-950-15min	0,13 (19)	7	0,09 (13)	593	134
ES 30	A-Doll Hair-Air-tension-5C-1000-15min	0,11 (16)	20	0,08 (11)	483	36
ES 31	A-Doll Hair-Air-tension-10C-1100-15min	0,13 (19)	12	0,03 (4)	105	38
ES 32	A-Doll Hair-Air-tension-10C-1200-15min	0,12 (18)	26	0,04 (6)	228	26
ES 33	A-Doll Hair-Air-tension-10C-1500-15min	0,02 (3)	92	0,01 (2)	294	4
ES 34	B-Doll Hair-Air-no tension-5C-550-15min	0,12 (17)	4	0,10 (15)	5	1
ES 35	B-Doll Hair-Air-no tension - 5C-700-15min	0,13 (19)	4	0,11 (16)	7	2
ES 36	B-Doll Hair-Air-no tension-5C-850-15min	0,13 (19)	13	0,08 (11)	692	88
ES 37	B-Doll Hair-Air-no tension-5C-900-15min	0,14 (20)	8	0,10 (14)	332	55
ES 38	B-Doll Hair-Air-no tension-5C-950-15min	0,14 (20)	13	0,06 (9)	733	124

Ejemplo	Método-Morfología-Atmósfera-Tensión/sin tensión-Velocidad de rampa-Temperatura de pirólisis-Tiempo de pirólisis	ΔP C ₃ H ₆ (MPa) ([psi])	t _{0,5} C ₃ H ₆ [min]	ΔP C ₃ H ₈ (MPa) ([psi])	t _{0,5} C ₃ H ₈ [min]	Alfa [-]
ES 39	B-Doll Hair-Air-no tension-5C-1000-15min	0,12 (17)	20	0,07 (10)	486	41
ES 40	B-Doll Hair-Air-no tension-10C-1100-15min	0,12 (18)	5	0,06 (9)	19	7
ES 41	B-Doll Hair-Air-no tension-10C-1200-15min	0,12 (18)	5	0,08 (11)	67	21

Ejemplo 42

5 La fibra de CMS se obtiene pirolizando una fibra de copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo de 170 μ m de diámetro exterior (OD) (SARAN™, obtenida de FUGAFIL™ en Alemania), utilizando el proceso de dos etapas que se describe a continuación. La composición y la cristalinidad de la fibra precursora se muestran en la TABLA 11.

TABLA 11: Cristalinidad de la fibra PVDC de 0,17 mm

Copolímero (morfología)	Cristalinidad [%]
4,8% en peso de MA (fibra de 0,17 mm)	51

10 En una etapa de pretratamiento, se precalientan 100 g de fibra PVDC en un horno de convección al aire a 130 °C durante un día y a 150 °C durante otro día, para formar un precursor de CMS estabilizado. La fibra pretratada se piroliza a 550 °C bajo una purga de N₂ (rampa de 5 °C/min, mantenida durante 15 min a 550 °C) para completar la descomposición química. La fibra de CMS se denomina como "0,17 mm CF", con "CF" que significa "fibra de carbono". La fibra de CMS obtenida se tritura a un tamaño de partícula promedio que varía de 30 μ m a 200 μ m.

Ejemplo 43

15 Se prepara una pasta mezclando manualmente tres componentes: 10 g de fibra de CMS molida (Ejemplo 42), 1 g de METHOCEL™ A4M (METHOCEL es una marca registrada de The Dow Chemical Company) y 10 g de agua desionizada (DI). La pasta se extruye a través de una matriz de 5 mm y se corta en pelets cilíndricos cortos de aproximadamente 5 mm. Los pelets se secan en un horno de purga de N₂ a 50 °C durante la noche. El pelet se indica como "10% Methocel-0,17mmCF", con "%" que representa el % en peso.

Ejemplos 44

20 La fibra de CMS se prepara usando el protocolo del Ejemplo 42, excepto que los componentes de la pasta incluyen 5 g de METHOCEL™ A4M. El procesamiento adicional se continúa como en el Ejemplo 43, con la muestra del pelet final denominada como "50% Methocel-0,17mmCF".

25 Las adsorciones transitorias gravimétricas de fibra de CMS y los adsorbentes de pelets preparados en los Ejemplos 42, 43, 44 se llevan a cabo en un instrumento de análisis termogravimétrico modificado (TGA). Aproximadamente 200 miligramos (mg) de material de CMS se cargan en una bandeja de TGA y se calientan a 90 °C (a 10 °C/min de rampa y tiempo de mantenimiento de 30 min) bajo 25 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) de purga de helio (He). El gas de purga de He se cambia después a 25 sccm de gas de mezcla que contiene 50 por ciento en moles (% en moles) de He y 50% en moles de C₃H₆. El aumento de peso de las muestras (debido a la adsorción de C₃H₆) con el tiempo se registra. La capacidad de C₃H₆ se registra como el porcentaje de aumento de peso en equilibrio en comparación con las muestras de CMS frescas. La adsorción de medio tiempo es el tiempo requerido para alcanzar el 50% del cambio de peso de equilibrio, que se utiliza como parámetro para la velocidad de adsorción cinética. Los resultados se muestran en la TABLA 12.

TABLA 12: Capacidad de propileno y adsorción de medio tiempo en fibra y pelets de CMS

Ejemplo	Composición de fibra de carbono (CF)	Capacidad de propileno [% en peso]	Adsorción de medio tiempo [min]
ES 42	017mm CF (sin pelet)	8,2	0,8
ES 43	10% Methocel-0,17mm CF (pelet)	8,2	1,3
ES 44	50% Methocel-0,17mm CF (pelet)	6,1	1,0

5 Los resultados muestran que una variación significativa en la cantidad de éter de celulosa (10% en peso versus 50% en peso de METHOCEL™) no reduce significativamente la velocidad de difusión de C₃H₆. De hecho, la difusión en el pelet es muy similar a la difusión en la fibra de CMS de 0,17 mm que no se ha peletizado en absoluto. El hecho de que la velocidad de transporte de masa no parece verse afectada significativamente por el hecho de la peletización, o por la proporción de aglutinante cuando el adsorbente de CMS ha sido peletizado, es inesperado. Sin desear limitarse a la teoría, se especula que la naturaleza altamente hidrofílica del éter de celulosa, es decir, el hecho de que no se reviste cuando se usa en combinación con la fibra o película hidrofóbica de CMS, puede dar como resultado la preservación de un vacío. Interfaz llena que garantiza un transporte masivo eficaz.

Ejemplos 46-47

10 Un tipo de tela tejida SARAN™ (obtenida de FUGAFIL™, Alemania, denominada "tela SARAN") se trata previamente con perfiles de temperatura similares a los descritos en el Ejemplo 34-41. Se deja que la tela SARAN™ se encoja libremente durante el pretratamiento y la siguiente etapa de pirólisis según las temperaturas máximas de pirólisis que se muestran en la TABLA 13.

15 Las pruebas incluyen pruebas de adsorción cinética TGA usando C₃H₆, y C₃H₈. Para la prueba de adsorción cinética, primero, se cargan aproximadamente 200 mg de la tela en una bandeja de TGA y se calienta a 90 °C (a 10 °C/min de rampa y tiempo de retención de 30 min) bajo 25 sccm de purga de He. El gas de purga de He se cambia a 25 sccm de gas de mezcla que contiene 50% en moles de He y 50% en moles de C₃H₆. Después, se cargan 200 mg de la muestra fresca en una bandeja de TGA y se calienta a 90 °C (a 10 °C/min de rampa y tiempo de mantenimiento de 30 min) bajo 25 sccm de purga de He. El gas de purga de He se cambia a 25 sccm de gas de mezcla que contiene 50% en moles de He y 50% en moles de C₃H₈. Para la separación basada en la adsorción cinética, un tiempo de ciclo para alcanzar el 50% de equilibrio del gas más rápido (C₃H₆) es deseable para maximizar la selectividad. Por lo tanto, la selectividad en este método gravimétrico (Alfa-G) se define como la relación de aumento de peso para C₃H₆ y C₃H₈ al medio tiempo para la adsorción de C₃H₆.

25 La TABLA 13 muestra los resultados de adsorción cinética para muestras de tela que han sido carbonizadas por pirólisis a diferentes temperaturas. Hay una ventana de temperatura que varía de 1100 °C a 1200 °C para formar CMS con poros selectivos de propileno/propano, que es similar a la que se encuentra en la fibra SARAN derivado de CMS.

TABLA 13: resumen de adsorción cinética de C₃H₆/C₃H₈ de alto rendimiento de tela CMS

Ejemplo	Temperatura de pirólisis [°C]	Capacidad de propileno [% en peso]	t0.5 propileno [min]	Alfa-G [-]
46	1100	9,6	11,3	13
47	1200	2	15,8	100

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tamiz molecular que comprende un copolímero de cloruro de polivinilideno carbonizado y que tiene microporos que tienen un tamaño de microporo promedio que varía de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å).
- 5 2. Composición de tamiz molecular según la reivindicación 1, en donde la composición de tamiz molecular está en forma de pelet, películas, fibras, monolitos u láminas, en particular láminas tejidas.
3. Un proceso para preparar una composición de tamiz molecular que comprende un copolímero de cloruro de polivinilideno carbonizado y que tiene microporos que tienen un tamaño de microporo promedio que varía de 0,4 nm a 0,43 nm (4,0 Å a 4,3 Å),
comprendiendo dicho proceso
- 10 pirolizar un precursor de copolímero de cloruro de polivinilideno a una temperatura de pirólisis máxima alcanzada en grados Celsius que varía de 800 a 1700, en donde el precursor tiene un porcentaje de cristalinidad, medido por calorimetría diferencial de barrido según ASTM D3418, que varía de 25 a 75, para obtener la composición de tamiz molecular,
- 15 en donde la cristalinidad del precursor y la temperatura de pirólisis máxima alcanzada se seleccionan según la correlación con el tamaño de microporo promedio deseado dado por la ecuación
- $$\sigma = 6,09 + (0,0275 \times C) - (0,00233 \times T)$$
- en donde σ es el tamaño de microporo promedio en Angstroms, C es el porcentaje de cristalinidad del precursor expresado como un número racional mayor que cero, y T es la temperatura de pirólisis máxima alcanzada en grados Celsius.
- 20 4. El proceso según la reivindicación 3, en donde el precursor de polímero de cloruro de polivinilideno se trata previamente, antes de la pirólisis, a al menos 10 por ciento de deshidroclorinato, para formar un precursor pretratado.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el precursor de copolímero de cloruro de polivinilideno se prepara por polimerización o extrusión por fusión para formar una perla de precursor, una película de precursor o una fibra de precursor, el precursor de copolímero de cloruro de polivinilideno que comprende opcionalmente cloruro de vinilideno
- 25 y al menos un monómero adicional seleccionado de un monómero de vinilo, un monómero de cloruro de vinilo, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido itacónico, clorotrifluoroetileno y mezclas de los mismos, y
- la extrusión por fusión se lleva a cabo opcionalmente en una relación de estiramiento de 1 a 8,
- 30 la perla de precursor, la película de precursor o la fibra de precursor tienen opcionalmente un espesor promedio o diámetro de sección transversal promedio o anchura promedio, según corresponda, que varía de 10 micrómetros a 1000 micrómetros.
6. El proceso de la reivindicación 4 o 5, en donde el pretratamiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de 100 °C a 180 °C durante un tiempo que varía de 1 hora a 48 horas, y opcionalmente, en el caso de la película de precursor o la fibra de precursor, aplicando tensión, simultáneamente con el pretratamiento, en una cantidad de 0,01 megapascales a 10 megapascales.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 5 o 6 que comprende además
- tejer la fibra de precursor para formar una lámina tejida precursora, antes de la pirólisis; y
- pretratar la lámina tejida de precursor antes o después de tejer;
- 40 en donde la pirólisis de la lámina tejida de precursor forma un adsorbente de fibra tejida que se caracteriza por tener huecos que representan del 10 por ciento al 50 por ciento, medido por porosimetría de mercurio, del volumen total del mismo.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7 que además comprende
- moler la composición de tamiz molecular pirolizado para formar partículas que tienen un tamaño promedio que varía de 10 micrómetros a 1000 micrómetros;
- 45 combinar las partículas con al menos un aglutinante sin revestimiento y agua para formar un material precursor de pelets; y
- peletizar el material precursor de pelets para formar un adsorbente de pelets estructurado.
9. Uso de la composición de tamiz molecular según la reivindicación 1 o 2 en la separación de una mezcla de propano y propileno.