

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	475666	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	1.12.78		

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		742.159	15.11.76		EE.UU.
		832.481	13.9.77		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01D		466.474

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN APARATO PARA SEPARAR SELECTIVAMENTE AL MENOS UN GAS EN UNA MEZCLA GASEOSA"

71	SOLICITANTE (S)
	MONSANTO COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Jay Myls Stuart Henis y Mary Kathryn Tripodi

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.651)

1 Esta invención se refiere a membranas de componen-
tes múltiples para separar por lo menos un gas de mezclas
gaseosas, a procedimientos para separar selectivamente por
lo menos un gas de mezclas gaseosas por permeación utili-
5 zando estas membranas de componentes múltiples, y a un apa-
rato que utiliza estas membranas de componentes múltiples.

 La separación, incluyendo la elevación de la con-
centración de, por lo menos un gas seleccionado de una mez-
cla gaseosa, es un procedimiento especialmente importante
10 en vista de las demandas sobre los suministros de materia-
les de alimentación de productos químicos. Frecuentemente,
estas demandas son satisfechas separando uno o más gases
deseados de mezclas gaseosas y utilizando los productos ga-
seosos para tratamiento. Se han hecho proposiciones de em-
15 plear membranas de separación para separar selectivamente
uno o más gases de mezclas gaseosas. Para lograr separa-
ción selectiva, la membrana exhibe menos resistencia al
transporte de uno o más gases que la de al menos para otro
gas de la mezcla. Así pues, la separación selectiva puede
20 proporcionar un agotamiento o concentración preferente de
uno o más gases deseados en la mezcla con respecto a por lo
menos otro gas y proporcionar por lo tanto, un producto que
tenga una proporción diferente del uno o más gases deseados
a por lo menos otro gas que la proporción en la mezcla. Sin
25 embargo, con el fin de que la separación selectiva de uno
o más gases deseados, mediante el uso de membranas de sepa-
ración, sea comercialmente atractiva, las membranas deben
ser capaces no solamente de soportar las condiciones a las
cuales pueden someterse durante la operación de separación,
30 sino que deben proporcionar también una separación adecuada.

1 mente selectiva del uno o más gases deseados a un caudal
suficientemente elevado, es decir, velocidad de permeación
de la sustancia permeada por unidad de área superficial,
de tal manera que el uso del procedimiento de separación
5 se realice sobre una base económicamente atractiva. Así
pues, las membranas de separación que exhiben una operación
selectiva adecuadamente elevada, pero caudales indeseable-
mente bajos, pueden requerir un área superficial de membra-
na de separación tan grande que no sea económicamente fac-
10 tible el uso de estas membranas. Similarmente, las membra-
nas de separación que exhiben un caudal elevado, pero baja
separación selectiva, son también comercialmente inatracti-
vas. Consecuentemente, se ha continuado trabajando para de-
sarrollar membranas de separación que puedan proporcionar
15 tanto una separación adecuadamente selectiva de uno o más
gases deseados como un caudal suficientemente elevado ta-
les que el uso de estas membranas de separación sobre una
base comercial, sea económicamente factible.

En general, el paso de un gas a través de una
20 membrana puede proceder a través de poros, es decir, cana-
les continuos para el flujo de fluido en comunicación con
las superficies tanto de alimentación como de salida de la
membrana (los cuales poros, pueden o no, ser adecuados pa-
ra la separación mediante flujo o difusión de Knudsen); en
25 otro mecanismo, de conformidad con los criterios comunes
de la teoría de las membranas, el paso de un gas a través
de la membrana puede realizarse mediante interacción del
gas con el material de la membrana. En este último mecanis-
mo postulado, se cree que la permeabilidad de un gas a tra-
30 vés de una membrana involucra la solubilidad del gas en el

1 material de membrana y la difusión del gas a través de la
membrana. La constante de permeabilidad para un gas indivi-
dual, se ve actualmente como el producto de solubilidad y
difusividad de ese gas en la membrana. Un material de mem-
5 brana dado tiene una constante de permeabilidad particular
para el paso de un gas dado mediante la interacción del gas
con el material de la membrana. La velocidad de permeación
del gas, es decir, caudal, a través de la membrana, está re-
lacionado con la constante de permeabilidad, pero está
10 también influenciado por variables tales como el espesor de
la membrana, la naturaleza física de la membrana, la dife-
rencial de presión parcial del gas permeado a través de la
membrana, la temperatura y similares.

15 DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA SEPARACION DE LIQUI-
DOS

Hasta ahora, se han propuesto diversas modifica-
ciones en las membranas usadas para las separaciones de lí-
quidos, en intentos para resolver problemas particulares
20 asociados con la operación de separación. La siguiente dis-
cusión es ilustrativa de modificaciones específicas que se
han hecho a membranas usadas para separaciones de líquido,
para resolver problemas particulares, y proporciona una ba-
se sobre la cual puede apreciarse completamente la inven-
25 ción. Por ejemplo, fueron primeramente desarrolladas y uti-
lizadas membranas celulósicas para la desalinización de
agua, y estas membranas podrían describirse generalmente
como "membranas densas" o "membranas compactas". Las membra-
nas "densas" o "compactas" son membranas que están esencial-
30 mente libres de poros, es decir, canales de flujo de fluido

1 de comunicación entre las superficies de la membrana, y es-
tán esencialmente libres de huecos, es decir, regiones den-
tro del espesor de la membrana que no contienen el material
de la membrana. En el caso de las membranas compactas, cual-
5 quier superficie es adecuada para funcionar como la super-
ficie de contacto de alimentación, debido a que las propie-
dades de la membrana compacta son las mismas para cualquier
dirección de superficie, es decir, la membrana es simétrici-
ca. Ya que la membrana es esencialmente igual a través de
10 toda la estructura, cae dentro de la definición de membra-
nas isotrópicas. Aunque algunas de estas membranas compac-
tas son regularmente selectivas, una de sus desventajas
principales es el bajo caudal de permeación debido al espe-
sor relativamente grande asociado con las membranas. Hasta
15 ahora ha sido ineconómico construir instalaciones de equipo
necesarias para la desalinización de cantidades apreciables
de agua usando membranas compactas. Los intentos para in-
crementar el caudal de membranas para separaciones líquidas
han incluido, por ejemplo, agregar cargas a la membrana pa-
20 ra alterar la porosidad y hacer las membranas tan delgadas
como sea posible para incrementar las velocidades de flujo
de sustancia permeada. Aunque se han logrado velocidades
de permeación mejoradas hasta un grado limitado, general-
mente estas velocidades mejoradas han sido obtenidas a ex-
25 pensas de la selectividad de las membranas particulares.

En otro intento para mejorar las eficiencias de
las membranas, Loeb y sus colaboradores describen en, por
ejemplo, la patente de E.U.A. No. 3.133.132, un método pa-
ra preparar una membrana de acetato de celulosa modificada
30 para la desalinización de agua, colando primero una solu-

1 ción de acetato de celulosa en forma de una capa delgada,
y después formando una piel de membrana densa sobre la ca-
pa delgada por diversas técnicas tales como evaporación de
5 disolvente seguida por enfriamiento rápido en agua fría. La
formación de estas membranas de piel densa involucran ge-
neralmente un tratamiento de recocado final en agua calien-
te. Las membranas preparadas mediante el método de Loeb es-
tán compuestas de dos regiones distintas hechas del mismo
10 material de acetato de celulosa, una capa o piel semipermea-
ble, densa, delgada, y una región de soporte no selectiva,
que contiene huecos, menos densa. Ya que las membranas no
son esencialmente de la misma densidad a través de toda su
estructura, caen dentro de la definición de membranas ani-
sótropas. Debido a estas regiones distintas y a la diferen-
15 cia en las propiedades de la membrana que pueden observar-
se, dependiendo de qué superficie de la membrana está fren-
te a una solución de alimentación de salmuera, las membra-
nas de tipo Loeb pueden describirse como que son asimétri-
cas.

20 Por ejemplo, en las pruebas de desalinización
prácticas, las membranas asimétricas de cubierta o piel
densa, se ha mostrado que tienen un caudal de permeación su-
perior cuando se comparan con las membranas compactas del
estilo antiguo. La mejora en el régimen de permeación de
25 las membranas del tipo Loeb ha sido atribuida a las dismi-
nuciones del espesor de la región selectiva, densa. La re-
gión menos densa en dicha membrana proporciona un soporte
estructural suficiente para evitar la rotura de la membra-
na bajo presiones de funcionamiento, pero ofrece poca resis-
30 tencia al flujo de sustancia permeada. Por lo tanto, la se

1 separación se logra esencialmente mediante la cubierta o piel
densa, y la función primaria de la región de soporte menos
densa es soportar físicamente la cubierta o piel densa. Sin
embargo, en tales membranas del tipo Loeb, esta región de
5 soporte menos densa es frecuentemente compactada por las
presiones tales como las deseables para la desalinización
del agua y, bajo tales condiciones, la región de soporte
menos densa pierde algo de su volumen hueco. Consecuente-
mente, se impide el flujo de salida libre de la sustancia
10 permeada con respecto al lado de efluente de la cubierta o
piel densa, dando como resultado una velocidad de permea-
ción reducida. Además, las membranas de acetato de celulo-
sa descritas por Loeb y otros están también sujetas a ensu-
ciamiento y diversas degradaciones químicas. Por lo tanto,
15 se ha dirigido la atención a desarrollar membranas de tipo
Loeb de materiales diferentes del acetato de celulosa, que
pueden proporcionar propiedades estructurales más fuertes
y resistencia química incrementada. El "tratamiento Loeb"
de materiales polímeros para obtener una membrana de un so-
20 lo componente que exhiba buena selectividad y buena veloci-
dad de permeación, se ha encontrado que es extremadamente
difícil. La mayor parte de los intentos dan como resultado
la producción de membranas que son o bien porosas, es decir,
tienen canales de flujo de fluido a través de la cubierta o
25 piel densa, y no se separarán, o que tienen una piel o cu-
bierta densa demasiado gruesa para dar velocidades de per-
meación útiles. Así pues, estas membranas asimétricas fa-
llan a menudo y no encuentran aceptación en las operaciones
de separación de líquido tales como la ósmosis inversa. Co-
30 mo se describe más adelante, es aún más difícil proporcio-

1 nar membranas de tipo Loeb que exhiban buena selectividad
y buenas velocidades de permeación para las operaciones de
separación de gases.

5 Los desarrollos ulteriores para proporcionar mem-
branas de separación ventajosas, adecuadas para la desali-
nización de agua y otras separaciones de líquido-líquido
tales como separaciones de materiales orgánicos de líquidos,
han conducido a membranas compuestas que comprenden un so-
10 porte poroso que, debido a la presencia de los canales de
flujo, puede pasar fácilmente el líquido, y es aún suficien-
temente fuerte para soportar condiciones de funcionamiento
y una membrana semipermeable, delgada, soportada sobre el
mismo. Las membranas compuestas que han sido propuestas in-
cluyen las llamadas membranas "dinámicamente formadas" que
15 se forman depositando continuamente un material de pelícu-
la polímera de una solución de alimentación sobre un sopor-
te poroso. Esta deposición continua es requerida debido a
que el material de película polímera está sujeto a ser
arrastrado hacia adentro de los poros y a través del subs-
20 trato poroso y por lo tanto, necesita reponerse. Además, el
material de película polímera es con frecuencia lo suficien-
temente soluble en la mezcla líquida que se está sometien-
do a separación, que está también usualmente sometido a
erosión lateral, es decir, se separa del soporte por lava-
25 do.

Se ha propuesto también preparar membranas de de-
salinización compuestas proporcionando una membrana de di-
fusión o de separación esencialmente sólida, sobre un so-
porte poroso. Véase por ejemplo Sachs, y otros, patente de
30 E.U.A. No. 3.676.203, que describe una membrana de separa-

1 - ción de poli(ácido acrílico) sobre un soporte poroso tal
como acetato de celulosa, polisulfona, etc. El espesor de
la membrana de separación es relativamente grande, v.gr.,
hasta 60 micras, de manera que la membrana de separación
5 es suficientemente fuerte para que no tienda a fluir hacia
dentro ni romper los poros del soporte poroso. Otras propo-
siciones han incluido el uso de un soporte anisótropo que
tenga una región más densa en la superficie, es decir, cu-
bierta o piel, como superficie de soporte inmediata para
10 la membrana de separación. Véase, por ejemplo, Cabasso y
otros, Research and Development of NS-1 and Related Poly-
sulfone Hollow Fibers for Reverse Osmosis Desalination of
Seawater (Investigación y desarrollo de fibras huecas NS-1
y de polisulfona relacionadas para la desalinización de
15 agua de mar por ósmosis inversa), Gulf South Research Ins-
titute, Julio de 1975, distribuida por National Technical
Information Service, U.S. Department of Commerce, publica-
ción PB 248.666. Cabasso y otros, describen membranas com-
puestas para la desalinización de agua, que consisten de
20 fibras huecas de polisulfona anisótropas, que se revisten
con, v.gr., polietilenimina que está reticulada in situ o
alcohol furfurílico que se polimeriza in situ para propor-
cionar una membrana de separación sobrepuesta. Otro enfo-
que para proporcionar membranas de ósmosis inversa ha sido
25 descrito por Shorr en la patente de E.U.A. 3.556.305. Shorr
describe membranas de separación de tres componentes para
ósmosis inversa, que comprenden un substrato poroso, anisó-
tropo, una capa de adhesivo ultradelgada sobre el substrato
poroso, y una membrana semipermeable, delgada, unida al
30 substrato por la capa adhesiva. A menudo, esas membranas

1 —semipermeables ultradelgadas en forma compuesta con mate-
riales de soporte porosos, se preparan fabricando separada-
mente la membrana ultradelgada y un soporte poroso y colo-
cando después las dos en contacto de superficie a superfi-
5 cie.

Otros tipos de membranas que han sido empleados para tratar líquidos son las llamadas membranas de "ultrafiltración" en las que se proporcionan poros de un diámetro deseado. Pueden pasar moléculas suficientemente pequeñas a través de los poros, mientras que las moléculas más grandes, más voluminosas son retenidas sobre la superficie de alimentación o de entrada de la membrana. Massucco en la patente de E.U.A. No. 3.556.992, proporciona un ejemplo de tipos de membranas de ultrafiltración. Estas membranas
10 tienen un soporte anisótropo y un gel irreversiblemente comprimido dentro del soporte para proporcionar membranas que tengan tamaños de poro adecuados para la separación de hidróxidos cáusticos de la hemicelulosa, y la ultrafiltración se realiza a través del gel.

20

DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA SEPARACION DE GAS

La discusión anterior de los antecedentes de esta invención ha sido dirigida a membranas para la separación de un líquido de una mezcla líquida tal como por ejemplo en la desalinización del agua. Más recientemente se ha
25 hecho hincapié en el desarrollo de membranas de separación que sean adecuadas para separar un gas de una mezcla gaseosa. La permeación de los gases a través de las membranas de separación ha sido objeto de diversos estudios; sin embargo, las membranas de separación de gas que exhiben tanto
30

1 un caudal elevado como separaciones selectivas útiles, no
han sido suministradas aparentemente, por lo menos comer-
cialmente. La siguiente discusión es ilustrativa de las mo-
dificaciones específicas que se han hecho a membranas usa-
5 das para las separaciones de gases y proporciona una base
sobre la cual puede apreciarse completamente esta inven-
ción.

Se han hecho intentos para trazar un conocimien-
to desarrollado con respecto a membranas de separación de
10 líquido-líquido. Sin embargo, existen muchas consideracio-
nes diferentes en el desarrollo de una membrana de separa-
ción adecuada para sistemas gaseosos en comparación con el
desarrollo de una membrana adecuada para sistemas líquidos.
Por ejemplo, la presencia de poros pequeños en la membrana
15 puede no afectar indebidamente de modo adverso el funcio-
namiento de la membrana para separaciones de líquido tales
como la desalinización debido a la absorción sobre la mem-
brana e hinchamiento de la misma y la alta viscosidad y
las propiedades de alta cohesividad de los líquidos. Ya que
20 los gases tienen propiedades extremadamente bajas de absor-
ción, viscosidad y cohesividad, no se proporciona ninguna
barrera para evitar que los gases pasen fácilmente a tra-
vés de los poros en dicha membrana, dando como resultado
poca separación de gases, si es que hay alguna. Una dife-
25 rencia extremadamente importante entre los líquidos y los
gases, que pudiera afectar la separación selectiva median-
te permeación a través de las membranas, es la solubilidad
generalmente inferior de los gases en las membranas en com-
paración con la solubilidad de líquidos en tales membranas,
30 dando así como resultado constantes de permeabilidad infe-

1 - riores para gases en comparación con las de los líquidos.
Otras diferencias entre líquidos y gases que pudieran afectar la separación selectiva por permeación a través de las membranas incluyen la densidad y la presión interna, el
5 efecto de la temperatura sobre la viscosidad, la tensión superficial, y el grado de orden.

Se ha comprobado que materiales que exhiben buena separación de gases tienen a menudo menores constantes de permeabilidad, en comparación, que las de materiales
10 que exhiben separación deficiente de gases. En general, los esfuerzos se han dirigido a proporcionar el material de una membrana de separación de gases en una forma lo más delgada posible, en vista de las bajas permeabilidades, con el fin de proporcionar un caudal adecuado y aún propor
15 cionar una membrana tan libre de poros como sea posible, tal que los gases se hagan pasar a través de la membrana por interacción con el material de la misma. Un enfoque para el desarrollo de membranas de separación adecuadas para los sistemas gaseosos ha sido proporcionar membranas
20 compuestas que tienen una membrana sobrepuesta, soportada sobre un soporte poroso, anisótropo, en donde la membrana sobrepuesta proporciona la separación deseada, es decir, la membrana sobrepuesta es semipermeable. Las membranas sobrepuestas ventajosamente son suficientemente delgadas, es decir, ultradelgadas, para proporcionar caudales razo-
25 nables. La función esencial del soporte poroso es soportar y proteger la membrana sobrepuesta sin dañar la membrana sobrepuesta delgada, delicada. Soportes adecuados proporcionan baja resistencia al paso de la sustancia permeada
30 después de que la membrana sobrepuesta ha realizado su fun

1 ción de separar selectivamente el material permeado de la
mezcla de alimentación. Así pues, estos soportes son desea-
blemente porosos para proporcionar baja resistencia al pa-
so del material permeado y de ser aún suficientemente so-
5 portadoras, es decir, que tienen tamaños de poros suficien-
temente pequeños para evitar la rotura de la membrana sobre-
puesta bajo las condiciones de separación. Klass, y otros,
patente E.U.A. No. 3.616.607, Stancell, y otros, patente
de E.U.A. No. 3.657.113 y Yasuda, patente de E.U.A. No.
10 3.775.303, dan ejemplos de membranas de separación de gas
que tienen membranas sobrepuestas sobre un soporte poroso.

Tales membranas compuestas para las separaciones
de gas no han sido realizadas sin problemas. Por ejemplo,
Browall en la patente de E.U.A. 3.980.456 describe la fa-
15 bricación de películas de membrana compuestas para la sepa-
ración de oxígeno del aire, que comprenden un soporte de
lámina microporosa de policarbonato y una membrana de sepa-
ración ultradelgada, sobrepuesta, formada separadamente,
es decir, preformada, de 80% de poli(óxido de fenileno) y
20 20% de un copolímero de organopolisiloxano-policarbonato.
En la fabricación de las membranas, la exclusión, del área
de fabricación, de las impurezas de partículas extremada-
mente pequeñas, es decir, partículas de menos de aproxima-
damente 3000 angstroms de tamaño, es establecida por Bro-
25 wall como impráctica o imposible. Estas partículas finas
pueden depositarse debajo de o entre las capas de membrana
ultradelgada preformadas y, debido a su tamaño grande en
comparación con las membranas ultradelgadas, pinchan las
membranas ultradelgadas. Tales fracturas reducen la efecti-
30 vidad de la membrana. La patente de Browall describe la

1 aplicación de un copolímero de organopolisiloxano-policar-
bonato como material sellador sobre la membrana ultradelga-
da para cubrir las fracturas causadas por las partículas fi-
nas. Browall describe también el empleo de una capa prefor-
5 mada de copolímero de organopolisiloxano-policarbonato en-
tre la membrana ultradelgada y el soporte de policarbonato
poroso, adhesivo. De tal manera, las membranas compuestas
de Browall son complejas en los materiales y técnicas de
construcción.

10 En resumen, aparentemente no se han suministrado
membranas anisótropas adecuadas para las separaciones de
gases, que, en ausencia de una membrana sobrepuesta, propor-
cionen la separación selectiva y exhiban caudal y selecti-
15 vidad de separación suficientes para las operaciones comer-
ciales generales. Es evidente además que las membranas
compuestas para la separación de gas que tienen una membra-
na sobrepuesta para proporcionar la separación selectiva,
han logrado una mejora sólo ligera o modesta en el funcio-
namiento de la membrana, y no parece haber una aplicación
20 comercial a gran escala con éxito, de estas membranas de
separación de gases. Además, la membrana sobrepuesta, aun-
que es posiblemente ultradelgada con el fin de proveer la
selectividad de separación deseada, puede reducir signifi-
cativamente el caudal del gas permeado a través de la mem-
25 brana compuesta en comparación con el del soporte poroso
que no tiene sobre sí la membrana sobrepuesta.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención pertenece a las membranas de compo-
30 nentes múltiples particulares, o compuestas, para separacio

1 nes de gases, que comprenden un revestimiento en contacto
con una membrana porosa de separación en donde las propie-
dades de separación de las membranas de componentes múlti-
5 ples están determinadas principalmente por la membrana de
separación porosa en oposición al material de revestimien-
to, a procedimientos para la separación de gases empleando
las membranas de componentes múltiples, y a aparatos para
la separación de gases que utilizan las membranas de compo-
nentes múltiples. Estas membranas de componentes múltiples
10 para la separación de por lo menos un gas de una mezcla
gaseosa pueden exhibir una selectividad deseable y aún
exhibir un caudal útil. Esta invención proporciona membra-
nas de componentes múltiples para la separación de gases,
que pueden fabricarse de una amplia variedad de materiales
15 de membrana de separación de gases y permiten así una ma-
yor latitud que la que existía hasta ahora en la selección
de dicho material de membrana que sea ventajoso para una
separación de gases dada. Esta invención proporciona membra-
nas de componentes múltiples en que pueden proporcionarse
20 combinaciones deseadas de caudal y selectividad de separa-
ción por medio de la configuración y los métodos de prepa-
ración y combinación de los componentes. Así pues, puede
utilizarse un material que tenga alta selectividad de se-
paración, pero una constante de permeabilidad relativamente
25 baja, para proporcionar membranas de componentes múltiples
que tengan velocidades de permeación deseables y selectivi-
dad de separación deseable. Además, las membranas de esta
invención pueden ser relativamente insensibles a los efec-
tos de contaminación, es decir, a las partículas finas que
30 durante su preparación, han causado previamente dificultad

1 al preparar membranas compuestas de una membrana de separación ultradelgada, preformada, sobrepuesta a un soporte. Ventajosamente, el uso de adhesivos en la preparación de las membranas de componentes múltiples de esta invención
5 puede no ser necesario. Por lo tanto, las membranas de componentes múltiples de esta invención no necesitan ser complejas en las técnicas de construcción. Las membranas de componentes múltiples de conformidad con esta invención pueden prepararse para proporcionar alta resistencia estructural, rigidez y resistencias a la abrasión y química, y
10 aún exhibir un caudal comercialmente ventajoso y una separación selectiva. Estas membranas de componentes múltiples pueden también poseer características de manipulación deseables, tales como baja susceptibilidad a las fuerzas eléctricas estáticas, baja adhesión a las membranas de componentes múltiples adyacentes, y similares.

DEFINICION DE TERMINOS

20 De conformidad con esta invención, las membranas de componentes múltiples para la separación de gases comprenden una membrana de separación porosa que tiene superficies de alimentación y de salida y un material de revestimiento en contacto con la membrana de separación porosa. La membrana porosa de separación tiene esencialmente la misma composición o material, a través de toda su estructura, es decir,
25 la membrana porosa de separación es de modo substancial químicamente homogénea. El material de la membrana porosa de separación exhibe permeación selectiva para por lo menos un gas de una mezcla gaseosa, con respecto a la de por lo menos un gas restante de la mezcla, y por lo tanto, la mem-

1 -brana porosa de separación se define como una membrana de
"separación". Describiendo la membrana de separación como
"porosa" se quiere dar a entender que la membrana tiene ca-
nales continuos para el flujo de gas, es decir, poros, que
5 comunican entre la superficie de alimentación y la superfi-
cie de salida. Estos canales continuos, si son de número
y sección transversal suficientemente grandes, pueden per-
mitir que esencialmente toda la mezcla gaseosa fluya a tra-
vés de la membrana porosa de separación con poca separación,
10 si es que hay alguna, debido a la interacción con el mate-
rial de la membrana porosa de separación. Esta invención
proporciona ventajosamente membranas de componentes múlti-
ples en que la separación de por lo menos un gas de una
mezcla gaseosa, por interacción con el material de la membra-
na porosa de separación, se mejora, en comparación con el
15 de una membrana porosa de separación sola.

Las membranas de componentes múltiples de esta
invención comprenden membranas porosas de separación y re-
vestimientos que tienen relaciones particulares. Algunas de
20 estas relaciones pueden establecerse convenientemente en
términos de factores de separación relativos con respecto
a un par de gases para las membranas porosas de separación,
los revestimientos y las membranas de componentes múltiples.
Un factor de separación ($\alpha_{\frac{a}{b}}$) para una membrana para un
25 par de gases dados a y b, se define como la relación de la
constante de permeabilidad (P_a) de la membrana para el gas
a, a la constante de permeabilidad (P_b) de la membrana para
el gas b. Un factor de separación es también igual a la re-
lación de la permeabilidad (P_a/\mathcal{L}) de una membrana de espe-
30 sor \mathcal{L} para un gas de una mezcla dada a la permeabilidad de

1 - la misma membrana al gas b, (P_b/λ) en donde la permeabili-
dad para un gas dado es el volumen del gas, a la temperatu-
ra y presión normales (TPN), que pasa a través de una mem-
brana por cm^2 de área de superficie, por segundo, para una
5 caída de presión parcial de 1 cm de mercurio a través de
la membrana por unidad de espesor, y expresado como $P = \text{cm}^3 /$
 $\text{cm}^2\text{-seg-cmHg}/\lambda$.

En la práctica, el factor de separación con res-
pecto a un par de gases dados, para una membrana dada, pue-
de determinarse empleando numerosas técnicas que proporcio-
nan suficiente información para el cálculo de las constan-
tes de permeabilidad o las permeabilidades para cada uno
del par de gases. Varias de las muchas técnicas disponi-
bles para determinar las constantes de permeabilidad, las
15 permeabilidades y los factores de separación, son descri-
tas por Hwang, y otros, Techniques of Chemistry (Técnicas
de Química), Volumen VII, Membranes in Separations, (Membra-
nas en Separaciones), John Wiley & Sons, 1975, en el capí-
tulo 12, páginas 296 a 322.

20 Un factor de separación intrínseco según se deno-
mina en la presente invención, es el factor de separación
para un material que no tiene canales para el flujo de gas
a través del material, y es el mayor factor de separación
alcanzable para el material. Tal material puede denominar-
se como continuo o no poroso. El factor de separación in-
trínseco de un material puede ser aproximado midiendo el
25 factor de separación de una membrana compacta del material.
Sin embargo, pueden existir varias dificultades en la de-
terminación de un factor de separación intrínseco, inclu-
yendo imperfecciones introducidas en la preparación de la
30

1. membrana compacta tal como la presencia de poros, la presencia de partículas finas en la membrana compacta, un orden molecular no definido debido a variaciones en la preparación de la membrana, y similares. Consecuentemente, el factor de separación intrínseco determinado puede ser menor que el factor de separación intrínseco. Por consiguiente, un "factor de separación intrínseco determinado" como se emplea en la presente invención, se refiere al factor de separación de una membrana compacta, seca, del material.

10

EXPOSICIONES BREVES DE LA INVENCION

Una membrana de componentes múltiples para separaciones de gas de conformidad con esta invención exhibe, con respecto a por lo menos un par de gases, un factor de separación que es significativamente mayor que el factor de separación intrínseco determinado del material de revestimiento en contacto de oclusión con una membrana porosa de separación. Por el término "significativamente mayor" al describir las relaciones del factor de separación de la membrana de componentes múltiples y el factor de separación intrínseco determinado del material de revestimiento, se quiere dar a entender que la diferencia en los factores de separación es importante, v.gr., es generalmente de por lo menos aproximadamente 10% mayor. Por el término "contacto de oclusión", se quiere dar a entender que el revestimiento se pone en contacto con la membrana porosa de separación de manera que en la membrana de componentes múltiples, la proporción de gases que pasan a través del material de la membrana porosa de separación a gases que pasan a través de los poros, se incrementa en comparación con

30

1 aquella proporción en la membrana porosa de separación sola. Así pues, el contacto es tal que en la membrana de
componentes múltiples se obtiene una contribución incrementada del material de la membrana porosa de separación al
5 factor de separación exhibido por la membrana de componentes múltiples, para por lo menos un par de gases, en comparación con la contribución en la membrana porosa de separación sola. Consecuentemente, con respecto a dicho por lo
menos un par de gases, el factor de separación que es exhibido por la membrana de componentes múltiples será mayor
10 que el factor de separación exhibido por la membrana porosa de separación. Además, con respecto a por lo menos un par de gases, el material de la membrana porosa de separación exhibe un factor de separación intrínseco determinado mayor que el factor de separación intrínseco determinado
15 del material de revestimiento. También, con respecto a dicho por lo menos un par de gases, el factor de separación exhibido por la membrana de componentes múltiples es a menudo igual que o menor que el factor de separación intrínseco determinado del material de la membrana porosa de separación. A menudo, independientemente de la aplicación pretendida en separación de gases, de la membrana de componentes múltiples, las relaciones de los factores de separación pueden ser demostradas para por lo menos un par de
20 gases que consisten de uno de hidrógeno, helio, amoníaco, y dióxido de carbono y uno de monóxido de carbono, nitrógeno, argón, hexafluoruro de azufre, metano, y etano. También, en algunas membranas de componentes múltiples de esta invención, las relaciones de los factores de separación pueden ser demostradas para un par de gases que con-

30

13127

1 sisten de dióxido de carbono y uno de hidrógeno, helio y
amoníaco, o amoníaco y uno de dióxido de carbono, hidróge-
no y helio.

5 Deseablemente, una membrana de componentes múlti-
tiples de conformidad con esta invención exhibe un factor
de separación, con respecto a por lo menos un par de gases,
que es por lo menos aproximadamente 35% mayor, y es prefe-
riblemente por lo menos aproximadamente 50% mayor, y algu-
nas veces es por lo menos de aproximadamente 100% mayor
10 que el factor de separación intrínseco determinado del ma-
terial de revestimiento. Frecuentemente, con respecto a di-
cho por lo menos un par de gases, el factor de separación
de la membrana de componentes múltiples es por lo menos
de aproximadamente 5, a menudo por lo menos de aproximada-
15 mente 10% mayor, y algunas veces por lo menos aproxima-
mente 50 o aproximadamente 100% mayor que la membrana poro-
sa de separación.

Existen varios aspectos con respecto a esta in-
vención. Un aspecto pertenece a las membranas de componen-
20 tes múltiples para las separaciones de gas, un segundo as-
pecto pertenece a los procedimientos para las separaciones
de gas usando las membranas de componentes múltiples, y un
tercer aspecto pertenece a un aparato para conducir separa-
ciones de gas, aparato que contiene las membranas de compo-
25 nentes múltiples.

En el aspecto de esta invención que pertenece a
membranas de componentes múltiples, un aspecto involucra
membranas de componentes múltiples que comprenden un reves-
timiento en contacto de oclusión con una membrana porosa
30 de separación de un material, material que exhibe permea-

1 -ción selectiva de por lo menos un gas en una mezcla gaseo-
sa con respecto a la de uno o más gases restantes en la mez-
cla gaseosa, teniendo dicha membrana porosa de separación
un volumen substancial de huecos, en donde la membrana de
5 componentes múltiples exhibe, con respecto a por lo menos
un par de gases, un factor de separación significativamente
mayor que el factor de separación intrínseco determinado
del material de revestimiento. Los huecos son regiones den-
tro de la membrana porosa de separación que están vacantes
10 del material de membrana porosa de separación. Así pues,
cuando se encuentran presentes huecos, la densidad de la
membrana porosa de separación es menor que la densidad del
material global de la membrana porosa de separación. Des-
cribiendo el volumen de huecos como "substancial" se quie-
15 re dar a entender que se proporcionan huecos suficientes,
v.gr., por lo menos aproximadamente 5% en volumen de hue-
cos, dentro del espesor de la membrana porosa de separa-
ción, para proporcionar un incremento factible en la velo-
cidad de permeación a través de la membrana en comparación
20 con la velocidad de permeación observable a través de una
membrana compacta del mismo material y el mismo espesor.
Preferiblemente, el volumen de huecos es hasta de aproxima-
damente 90, es decir, aproximadamente 10 a 80, y es algunas
veces de aproximadamente 20 ó 30 a 70%, con base en el vo-
25 lumen superficial, es decir, el volumen contenido dentro de
las dimensiones globales, de la membrana porosa de separa-
ción. Un método para determinar el volumen de huecos de una
membrana porosa de separación es mediante una comparación
de densidad con un volumen del material global de la membra-
na porosa de separación, el cual volumen corresponderá a una

30

13127

1 membrana de las mismas dimensiones físicas globales y con-
figuraciones que la membrana porosa de separación. Por lo
tanto, la perforación de una membrana porosa de separación
a base de fibras huecas, no afectará la densidad de la
5 membrana porosa de separación.

La densidad de la membrana porosa de separación
puede ser esencialmente la misma a través de todo su espesor,
es decir, isótropa, o la membrana porosa de separación
puede estar caracterizada por tener por lo menos una
10 región relativamente densa dentro de su espesor en relación
de barrera con el flujo de gas a través de la membrana po-
rosa de separación, es decir la membrana porosa de separación
es anisótropa. El revestimiento está preferiblemente
en contacto de oclusión con la región relativamente densa
15 de la membrana porosa de separación anisótropa. Ya que la
región relativamente densa puede ser porosa, puede ser he-
cha más fácilmente muy delgada en comparación con la fabri-
cación de una membrana compacta del mismo espesor. El uso
de las membranas porosas de separación que tienen regio-
20 nes relativamente densas que son delgadas, provee un cau-
dal mejorado a través de la membrana de componentes múlti-
ples.

En un aspecto adicional de las características
de la invención relativas a las membranas de componentes
25 múltiples, las membranas de componentes múltiples compren-
den un revestimiento en contacto de oclusión con una membra-
na porosa de separación de un material, el cual material
exhibe permeación selectiva de por lo menos un gas en una
mezcla gaseosa con respecto a la de uno o más gases restan-
30 tes en la mezcla gaseosa, en donde el revestimiento se apli-

1 ca usando una substancia esencialmente líquida que es ade-
cuada para formar el revestimiento, y en donde, con respec-
to a por lo menos un par de gases, la membrana de componen-
tes múltiples exhibe un factor de separación significativa-
5 mente mayor que el factor de separación intrínseco determi-
nado del material de revestimiento. La substancia para
aplicarse a la membrana porosa de separación es esencialmen-
te líquida porque es capaz de mantener una forma en ausen-
cia del soporte externo. El material de revestimiento pue-
de ser líquido, o puede disolverse en o suspenderse como
10 un sólido finamente dividido (v.gr. tamaño coloidal) en un
disolvente líquido, para proporcionar la substancia esen-
cialmente líquida para aplicarse a la membrana porosa de
separación. Ventajosamente, el material de revestimiento,
15 o el material de revestimiento en el disolvente líquido,
humedece, es decir, tiende a adherirse al material de la
membrana porosa de separación. Así pues, el contacto del
revestimiento con la membrana porosa de separación se fa-
cilita frecuentemente. El uso de una substancia esencial-
mente líquida para proporcionar el revestimiento sobre la
20 membrana porosa de separación permite el empleo de técni-
cas más sencillas que las que han sido empleadas para pro-
porcionar membranas compuestas de materiales sólidos, for-
mados separadamente. Además, puede emplearse una amplia
25 escala de materiales para revestimiento, y las técnicas de
aplicación pueden ser adaptadas fácilmente al uso de mem-
branas porosas de separación de diversas configuraciones.

En un aspecto adicional de las características
de esta invención relativas a las membranas de componentes
30 múltiples, las membranas de componentes múltiples compren-

1 den un revestimiento en contacto de oclusión con una membra-
na porosa de separación que comprende polisulfona, en don-
de, con respecto a por lo menos un par de gases, la membra-
na de componentes múltiples exhibe un factor de separación
5 significativamente mayor que el factor de separación in-
trínseco determinado del material de revestimiento. En otro
aspecto de esta característica de las membranas de compo-
nentes múltiples, éstas comprenden un revestimiento en con-
tacto de oclusión con una membrana porosa de separación a
10 base de fibras huecas, y un material tal que exhibe pene-
tración selectiva de por lo menos un gas en una mezcla ga-
seosa con respecto a la de uno o más gases restantes en la
mezcla gaseosa en donde, con respecto a por lo menos un
par de gases, la membrana de componentes múltiples exhibe
15 un factor de separación significativamente mayor que el
factor de separación intrínseco determinado del material
de revestimiento. En filamentos huecos (es decir, fibras
huecas), la superficie externa puede ser la superficie de
alimentación o de salida de la membrana porosa de separación
20 y la superficie interna será la superficie de salida o de
alimentación, respectivamente. Los filamentos huecos faci-
litan ventajosamente el proporcionar un aparato de separa-
ción de gas que tenga áreas de superficie elevadas, dispo-
nibles para la separación dentro de los volúmenes dados del
25 aparato. Se sabe que los filamentos huecos son capaces de
soportar diferenciales de presión mayores que las películas
no soportadas, de un espesor total y morfología esencialmen-
te iguales.

30 Un segundo aspecto de esta invención pertenece a
procedimientos para separación de gas que emplean las mem-

1 -branas de componentes múltiples. En este aspecto de la in-
vención, por lo menos un gas en una mezcla gaseosa se sepa-
ra de por lo menos otro gas por permeación selectiva para
5 proporcionar un producto permeado, que contiene por lo me-
nos un gas de permeación. El procedimiento comprende: po-
ner en contacto la mezcla gaseosa con una superficie (super-
ficie de alimentación) y una membrana de componentes múlti-
ples que, con respecto a por lo menos un par de gases en
10 la mezcla gaseosa, la membrana de componentes múltiples
exhibe permeación selectiva de un gas del par de gases
con respecto a la del gas restante del par de gases; man-
tener la superficie opuesta (superficie de salida) de la
membrana de componentes múltiples a un potencial químico
15 inferior para por lo menos un gas de permeación, que el
potencial químico en dicha primera superficie; hacer per-
mear dicho por lo menos primer gas de permeación en y a
través de la membrana de componentes múltiples; y separar
de los alrededores de dicha superficie opuesta un producto
permeado, que tiene una proporción diferente de dicho por
20 lo menos primer gas de la mezcla gaseosa a dicho por lo
menos otro gas de la mezcla gaseosa, que la proporción, en
la mezcla gaseosa, de dicho por lo menos primer gas a di-
cho por lo menos otro gas. El procedimiento de separación
de esta invención incluye concentrar dicho por lo menos
25 primer gas sobre el lado de alimentación de la membrana
de componentes múltiples para proporcionar un producto con-
centrado e incluye hacer permear dicho por lo menos primer
gas a través de la membrana de componentes múltiples para
proporcionar un producto permeado, en donde dicha propor-
30 ción diferente es una proporción mayor.

1 En un aspecto de esta característica, la membra-
na de componentes múltiples comprende un revestimiento en
contacto de oclusión con una membrana porosa de separación
que tiene en volumen substancial de huecos. En otro aspec-
5 to de esta característica de la invención, se separa selec-
tivamente hidrógeno de una mezcla gaseosa que comprende
también por lo menos uno de monóxido de carbono, dióxido
de carbono, helio, nitrógeno, oxígeno, argón, ácido sulfhí-
drico, óxido nitroso, amoníaco, e hidrocarburo de 1 a apro-
10 ximadamente 5 átomos de carbono. En un aspecto adicional
de esta característica de la invención, por lo menos un
gas en una mezcla gaseosa se separa de por lo menos otro
gas, que involucra poner en contacto la mezcla gaseosa con
una membrana de componentes múltiples que comprende un re-
15 vestimiento en contacto de oclusión con una membrana poro-
sa de separación que comprende polisulfona.

Un aspecto adicional de esta invención pertenece
a un aparato para separaciones de gas que utiliza membranas
de componentes múltiples de conformidad con esta invención.
20 El aparato comprende un recinto que tiene por lo menos una
membrana de componentes múltiples de conformidad con esta
invención en el mismo, teniendo dicha membrana de componen-
tes múltiples una superficie de alimentación y una superfi-
cie de salida opuesta, y teniendo dicho recinto medios pa-
25 ra permitir el suministro de una mezcla gaseosa a, y me-
dios para permitir la separación de gases de las proximida-
des de la superficie de alimentación de la membrana de com-
ponentes múltiples, y medios para permitir que se separe
un producto permeado, de las proximidades de la superficie
30 de salida de la membrana de componentes múltiples.

1 Se ha encontrado sorprendentemente que un mate-
rial para el revestimiento que puede tener un factor de se-
paración intrínseco determinado bajo, puede proporcionarse
sobre una membrana porosa de separación, la cual membrana
5 porosa de separación puede tener un factor de separación
bajo, para proporcionar una membrana de componentes múlti-
ples que tiene un factor de separación mayor que ya sea el
revestimiento o la membrana porosa de separación. Este re-
sultado es muy sorprendente en contraste con las proporció-
10 nes previas para membranas mixtas de separación de gases
que tienen una membrana sobrepuesta soportada en un sopor-
te poroso que ha requerido esencialmente que la membrana
sobrepuesta exhiba un factor de separación elevado con el
fin de proveer la separación selectiva para la membrana.
15 El hallazgo de que los revestimientos que exhiben bajos fac-
tores de separación pueden emplearse junto con membranas
porosas de separación para proporcionar membranas de compo-
nentes múltiples que tienen un factor de separación mayor
que cada uno de los revestimiento y membrana porosa de se-
20 paración, conduce a membranas de componentes múltiples al-
tamente ventajosas para separar gases. Por ejemplo, pueden
usarse materiales que tienen factores de separación intrín-
secos deseables, pero que eran difíciles de utilizar como
membranas sobrepuestas, ya que el material de la membrana
25 porosa de separación de conformidad con esta invención,
con la selectividad de separación del material de la membra-
na porosa de separación, contribuye significativamente al
factor de separación de la membrana de componentes múlti-
ples.

30

Puede verse claramente que la membrana porosa de

13127

1 -separación de las membranas de componentes múltiples pueden
ser anisótropas con una región de separación delgada, pero
relativamente densa. Así pues, la membrana porosa de sepa-
5 ración puede tomar ventaja de la baja resistencia a la per-
meación ofrecida por las membranas anisótropas y proporcio-
nar aún membranas de componentes múltiples que exhiben fac-
tores de separación deseables. Además, la presencia de los
canales de flujo que pueden hacer las membranas anisótropas
de un componente (no-compuestas) inaceptables para las se-
10 paraciones de gas, puede ser aceptable, y aún deseable, en
membranas porosas de separación usadas en las membranas de
componentes múltiples de esta invención. El revestimiento
puede proporcionar preferiblemente una baja resistencia a
la permeación, y el material de revestimiento exhibe un
15 factor de separación intrínseco determinado, bajo. En algu-
nas membranas de componentes múltiples, el revestimiento
puede tender a rechazar selectivamente el gas permeado de-
seado, y aún la membrana de componentes múltiples resultan-
tes que usa este revestimiento, puede exhibir un factor de
20 separación mayor que el de la membrana porosa de separación.

Esta invención se refiere a las membranas de com-
ponentes múltiples formadas a través de la combinación de
una membrana porosa de separación, preformada, es decir,
una membrana porosa de separación que se prepara antes de
25 aplicar el revestimiento, y un revestimiento. La invención
se refiere particularmente a membranas de componentes múl-
tiples para la separación de gases, en donde la selectivi-
dad de la separación del material de la membrana porosa de
separación contribuye significativamente a la selectividad
30 y velocidades de permeación relativas de los gases permea-

1 dos a través de la membrana de componentes múltiples. Las
membranas de componentes múltiples de conformidad con la
invención, en general, pueden exhibir superiores veloci-
5 des de permeación que las membranas compuestas descritas
previamente a esta invención, que utilizan membranas sobre-
puestas que exhiben altos factores de separación. Además,
las membranas de componentes múltiples de esta invención
proporcionan un factor de separación que es superior al
10 del revestimiento y la membrana porosa de separación. Las
membranas de componentes múltiples de la invención pueden
ser en algunas formas análogas pero sólo superficialmente,
a las membranas de separación de gases descritas previamen-
te a esta invención, que tienen membranas sobrepuestas que
exhiben un alto factor de separación sobre un soporte poro-
15 so. Estas membranas mixtas descritas previamente a esta in-
vención no utilizan un soporte o substrato que proporcione
una proporción substancial de la separación.

Las membranas de componentes múltiples de la in-
vención permiten gran flexibilidad para hacer separaciones
20 específicas debido a que tanto el revestimiento como la
membrana porosa de separación contribuyen al funcionamien-
to global de separación. El resultado es una habilidad in-
crementada a la confección de estas membranas para requeri-
mientos específicos de separación, v.gr., para la separa-
25 ción de un gas o más deseados de diversas mezclas gaseosas
en combinaciones comercialmente deseables de velocidad y
selectividad de separación. Las membranas de componentes
múltiples pueden fabricarse de una amplia variedad de mate-
riales de separación de gas y, de tal manera, proporcionan
30 una mayor latitud que la que había existido hasta ahora en

1 la selección de un material de membrana ventajoso para una
separación de gases dada. Además, estas membranas de compo-
nentes múltiples son capaces de proporcionar buenas propie-
dades físicas tales como rigidez, resistencia a la abrasión,
5 resistencia física y durabilidad, y buena resistencia quí-
mica.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 La invención pertenece a membranas de componen-
tes múltiples particulares para separaciones de gas, que
comprenden un revestimiento en contacto con una membrana
porosa de separación en donde las propiedades de separación
de la membrana de componentes múltiples se determinan prin-
cipalmente por la membrana porosa de separación en oposi-
15 ción al revestimiento, y los procedimientos de separación
de gases que emplean las membranas de componentes múltiples
y aparatos para las separaciones de gas utilizando las mem-
branas de componentes múltiples.

20 Las membranas de componentes múltiples son amplia-
mente aplicables en operaciones de separación de gases.
Mezclas gaseosas adecuadas para alimentaciones de conformi-
dad con la invención, están constituidas de sustancias ga-
seosas, o sustancias que son normalmente líquidas o sólidas
pero son vapores a la temperatura bajo la cual se con-
25 duce la separación. La invención como se describe con de-
talle más adelante, pertenece principalmente a la separa-
ción de, por ejemplo, oxígeno de nitrógeno, hidrógeno de
por lo menos uno de monóxido de carbono, dióxido de carbo-
no, helio, nitrógeno, oxígeno, argón, ácido sulfhídrico,
30 óxido nitroso, amoníaco, e hidrocarburo de 1 a aproximada-

1 mente 5 átomos de carbono, especialmente metano, etano y
etileno; amoníaco de por lo menos uno de hidrógeno, nitró-
geno, argón e hidrocarburo de 1 a aproximadamente 5 átomos
de carbono, v.gr., metano; dióxido de carbono de por lo
5 menos uno de monóxido de carbono e hidrocarburo de 1 a
aproximadamente 5 átomos de carbono, v.gr., metano; helio
de hidrocarburo de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono,
v.gr., metano, ácido sulfhídrico de hidrocarburo de 1 a
aproximadamente 5 átomos de carbono, por ejemplo, metano,
10 etano o etileno; y monóxido de carbono de por lo menos uno
de hidrógeno, helio, nitrógeno e hidrocarburo de 1 a apro-
ximadamente 5 átomos de carbono. Se hace hincapié en que
la invención no está restringida a estas aplicaciones de
separación o a estos gases particulares ni a las membranas
15 de componentes múltiples de los ejemplos.

Las membranas de componentes múltiples de separa-
ción de gases, de conformidad con la invención, pueden ser
películas o filamentos huecos o fibras, que tengan una
membrana porosa de separación, o substrato, y un revesti-
20 miento en contacto ocluser con la membrana porosa de sepa-
ración. Algunos factores con influencia sobre el comporta-
miento de las membranas de componentes múltiples son las
constantes de permeabilidad de los materiales del revesti-
miento o de las membranas porosas de separación, el área
25 seccional transversal de los agujeros (es decir, poros o
canales de flujo), en relación con el área superficial to-
tal de la membrana porosa de separación, el espesor relati-
vo de cada uno de los elementos que comprenden el revesti-
miento y la membrana porosa de separación de la membrana
30 de componentes múltiples, la morfología de la membrana po-

1 -rosa de separación y, lo más importante, la resistencia re
lativa del revestimiento y de la membrana porosa de separa
ción de una membrana de componentes múltiples, al flujo
permeado. En general, el grado de separación de la membra-
5 na de componentes múltiples es influido por la resistencia
relativa al flujo del gas, para cada gas en la mezcla ga-
seosa, del revestimiento y de la membrana porosa de separa
ción, que pueden ser específicamente seleccionados por vir-
tud de sus propiedades de resistencia al flujo de gas.

10 El material usado para la membrana porosa de se-
paración puede ser una sustancia sólida, natural o sinté-
tica, que tenga propiedades útiles de separación de gas.
En el caso de polímeros, se incluyen polímeros tanto de adi-
ción como de condensación que puedan colarse, extruirse o
15 fabricarse de otro modo para proveer membranas porosas de
separación. Las membranas porosas de separación pueden pre-
pararse en forma porosa, por ejemplo, por colado de una so-
lución constituida de un solvente para el material políme-
ro, a un disolvente pobre o no disolvente para el material.
20 Las condiciones de hilatura y/o vaciado y/o los tratamien-
tos subsiguientes a la formación inicial, y similares, pue-
den influir en la porosidad y resistencia al flujo de gas
de las membranas porosas de separación.

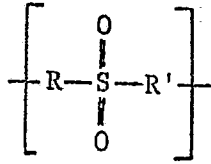
25 Generalmente se utilizan compuestos orgánicos o
polímeros orgánicos mezclados con filtros inorgánicos para
preparar la membrana porosa de separación. Los polímeros
típicos adecuados para la membrana porosa de separación de
conformidad con la invención pueden ser polímeros substi-
tuídos o no substituídos y pueden seleccionarse de polisul-
30 fonas, poliestirenos, incluyendo copolímeros que contienen

1 -estireno tales como copolímeros de acrilonitrilo-estireno,
copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estire-
no-halogenuro de vinilbencilo; policarbonatos; polímeros
celulósicos, tales como acetato-butirato de celulosa, pro-
5 pionato de celulosa, etilcelulosa, metilcelulosa, nitroce-
lulosa, etc.; poliamidas y poliimidas, incluyendo arilpo-
liamidas y arilpoliimidas; poliéteres; poli(óxidos de ar-
leno) tales como poli(óxido de fenileno) y poli(óxido de
xilileno); poliesteramida-polididisocionato; poliuretanos;
10 poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno), poli-
(metacrilato de alcohol), poli(acrilato de alcohol), po-
li(tereftalato de fenileno), etc.; polisulfuros; polímeros
de monómeros que tienen insaturación alfa-olefínica dife-
rentes de los mencionados anteriormente, tales como polie-
15 tileno, polipropileno, polibuteno-1, poli(4-metil-pentano-
-1), polivinilos, v.gr., poli(cloruro de vinilo), poli(fluo-
ruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro
de vinilideno), poli(alcohol vinílico), poli(ésteres viní-
licos) tales como poli(acetato de vinilo) y poli(propiona-
20 to de vinilo), polivinilpiridinas, polivinilpirolidonas,
poli(éteres vinílicos), polivinilcetonas, polivinilaldehí-
dos tales como polivinilformal y polivinilbutiral, polivi-
nilamidas, polivinilaminas, poliviniluretanos, polivinil-
ureas, poli(fosfatos de vinilo) y poli(sulfatos de vinilo);
25 polialilos; polibenzobenzimidazol; polihidrazidas; polioxa-
diazoles; politriazoles; polibenzimidazol; policarbodiimi-
das; polifosfazinas; etc., e interpolímeros, incluyendo in-
terpolímeros de bloque que contienen unidades periódicas
de las anteriores, tales como terpolímeros de acrilonitri-
lo-bromuro de vinilo-sal de sodio de éteres para-sulfofe-
30 nilmetalílicos; e injertos y mezclas que contienen cuales-

1 -quiera de los anteriores. Substituyentes típicos que pro-
porcionan polímeros substituídos que incluyen halógeno ta-
les como flúor, cloro y bromo; grupos hidroxilo; grupos
alcohilo inferior; grupos alcoxi inferior; arilo monocíclico;
5 co; grupos acilo inferior y similares.

La selección de la membrana porosa de separación para la membrana de componentes múltiples presente para separaciones de gas, puede hacerse sobre la base de la resistencia al calor, resistencia a los disolventes, y resistencia
10 mecánica de la membrana porosa de separación, así como otros factores dictados por las condiciones de operación para la permeación selectiva, en tanto el revestimiento y la membrana porosa de separación tengan los factores de separación relativos previamente requeridos de conformidad
15 con la invención para por lo menos un par de gases. La membrana porosa de separación es preferiblemente por lo menos parcialmente autosoportante, y en algunos casos puede ser esencialmente autosoportante. La membrana porosa de separación puede proporcionar esencialmente todo el soporte
20 estructural para la membrana, o la membrana de componentes múltiples puede incluir una membrana de soporte estructural que puede proporcionar poca resistencia, si es que hay alguna, al paso de los gases.

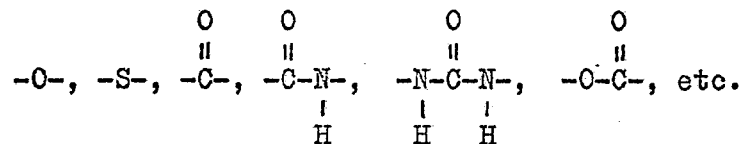
Una de las membranas porosas de separación preferidas utilizadas para formar las membranas de componentes
25 múltiples comprende polisulfona. Entre las polisulfonas que pueden utilizarse se encuentran aquellas que tienen un esqueleto polímero constituido por la unidad estructural periódica:



5

en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y son restos que contienen hidrocarbilo alifático o aromático, es decir, de 1 a aproximadamente 40 átomos de carbono, en donde el azufre en el grupo sulfonilo está enlazado a átomos de carbono alifáticos o aromáticos, y la polisulfona tiene un peso molecular promedio adecuado para formación de película o de fibra, a menudo por lo menos aproximadamente 10.000. Cuando la polisulfona no se reticula, el peso molecular de la polisulfona es generalmente menor que aproximadamente 500.000, y es frecuentemente menor que aproximadamente 100.000. Las unidades periódicas pueden enlazarse, es decir, R y R' pueden estar enlazadas, por enlaces de carbono a carbono o a través de diversos grupos de unión tales como

20.

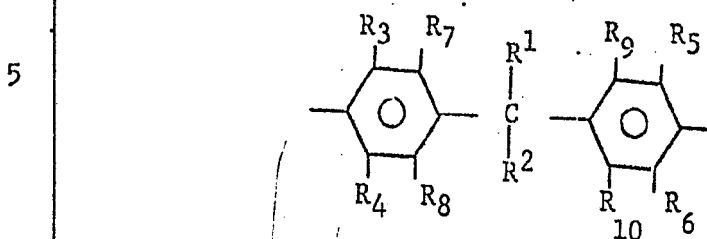


25

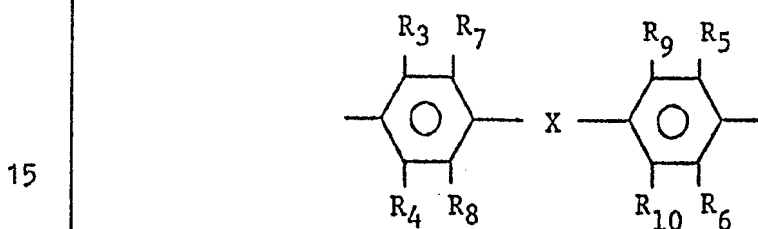
Polisulfonas particularmente ventajosas son aquellas en las cuales por lo menos uno de los grupos R y R' comprende un resto que contiene hidrocarbilo aromático y el resto de sulfonilo está enlazado a por lo menos un átomo de carbono aromático. Los restos que contienen hidrocarbilo aromático comunes, comprenden fenileno y restos de fenileno sustituidos; bisfenilo y restos de bisfenilo sustituidos; bis-

30

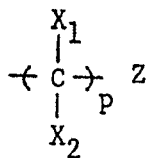
1 -fenilmetano y restos de bisfenilmetano sustituido que tie-
nen el núcleo



10 éteres bisfenílicos sustituidos y no sustituidos de la
fórmula:

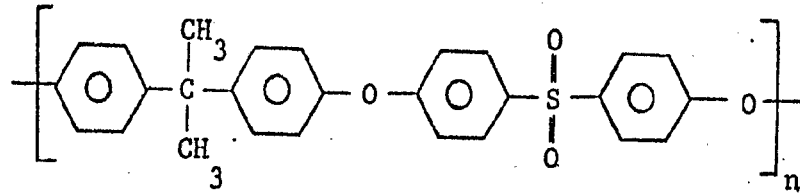


20 en donde X es oxígeno o azufre; y similares. En los restos
de bisfenilmetano y éter bisfenílico mostrados, R₁ a R₁₀
representan sustituyentes que pueden ser iguales o dife-
rentes y tienen la estructura



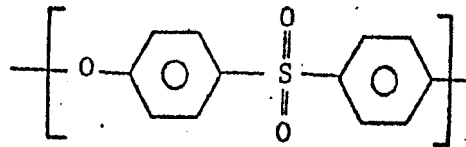
30 en donde X₁ y X₂ son iguales o diferentes y son hidrógeno
o halógeno (v.gr, flúor, cloro y bromo); p es 0 ó un ente-
ro, v.gr, de 1 a aproximadamente 6; y Z es hidrógeno, haló-
geno (v.gr, flúor, cloro y bromo), $\text{---} \text{Y} \text{---} R_{11}$ (en donde q
es 0 ó 1, Y es -O-, -S-, -SS-, $\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---}$, ó $\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---}^q$, y R₁₁ es hi-

1 -drógeno, alcoholo substituído o no substituído, es decir,
de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, o arilo subs-
tituído o no substituído, es decir, monocíclico o bicíclici-
co de aproximadamente 6 a 15 átomos de carbono), heterocí-
5 clicos siendo el átomo heterogéneo por lo menos uno de ni-
trógeno, oxígeno y azufre y siendo monocíclicos o bicíclici-
cos con aproximadamente 5 a 15 átomos de anillo, sulfato y
sulfono, especialmente sulfato o sulfono conteniendo alcoho-
lo inferior o conteniendo arilo monocíclico o bicíclico,
10 restos que contienen fósforo tales como fósforo, fosfato y
fosfona, especialmente fosfato o fosfona conteniendo alco-
hilo inferior o conteniendo arilo monocíclico o bicíclico,
amina, incluyendo aminas primarias, secundarias, terciarias,
y cuaternarias, en donde las aminas secundarias, terciarias
15 y cuaternarias contienen a menudo porciones de alcoholo in-
ferior o arilo monocíclico o bicíclico, isotioureílo, tiou-
reílo, guanidilo, trialcoholosililo, trialcoholostanilo,
trialcoholoplumbilo, dialcoholostibinilo, etc. Frecuentemen-
te, los substituyentes sobre los grupos fenileno de las
20 porciones de bisfenilmetano y éter bisfenílico son provis-
tos a menudo en la posición orto, es decir, R₇ a R₁₀ son
hidrógeno. Las polisulfonas que tienen porciones que con-
tienen hidrocarbilo aromático poseen en general buena esta-
bilidad térmica, son resistentes al ataque químico, y tie-
25 nen una excelente combinación de rigidez y flexibilidad.
Las polisulfonas útiles son vendidas bajo los nombres comer-
ciales tales como "P-1700" y "P-3500", por Union Carbide,
teniendo ambos productos comerciales una cadena lineal de
la fórmula general



en donde n, que representa el grado de polimerización, es de aproximadamente 50 a 80.

10 Son también ventajosas las poli(éter arilénico-sulfonas). Las poliétersulfonas que tienen la estructura:



15 y disponibles de ICI, Ltd, Gran Bretaña, son también útiles. Aún otras polisulfonas útiles podrían prepararse a través de modificaciones polímeras, por ejemplo, por reticulación, cuaternización, y similares.

20

25 Para hacer membranas porosas de separación de filamentos huecos, puede emplearse una amplia variedad de condiciones de hilatura. Un método para la preparación de los filamentos huecos de polisulfona es descrito por Cabbasso y otros, en Research and Development of NS-1 and Related Polysulfone Hollow Fibers for Reverse Osmosis Desalination of Seawater, (Investigación y Desarrollo de Fibras Huecas NS-1 y de polisulfona Relacionada para Desalinización de Agua de Mar por Osmosis Inversa), anteriormente

30 nombrada. Pueden prepararse fibras huecas de polisulfonas,

1 particularmente ventajosas, v.gr, de polisulfona P-3500 pro-
ducida por Union Carbide y poliétersulfonas de ICI, Ltd.,
hilando la polisulfona en una solución constituida de disol-
vente para la polisulfona. Los disolventes típicos son
5 dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.
El porcentaje en peso de polímero en la solución puede va-
riar ampliamente, pero es suficiente para proporcionar una
fibra hueca bajo las condiciones de hilado. A menudo, el
porcentaje en peso de polímero en la solución es de aproxi-
10 madamente 15 a 50, v.gr, de aproximadamente 20 a 35. Si la
polisulfona y/o disolvente contienen contaminantes, tales
como agua, partículas, etc., la cantidad de contaminantes
debe ser suficientemente baja para permitir el hilado. Si
es necesario, los contaminantes pueden separarse de la po-
15 lisulfona y/o solvente. El tamaño del chorro de hilado va-
riará con los diámetros interno y externo deseados del fi-
lamento hueco producido. Una clase de chorro de hilado pue-
de tener diámetros de orificio de aproximadamente 0,38 a
0,88 mm y diámetros de perno de aproximadamente 0,2 a 0,38
20 mm con un capilar de inyección dentro del perno. El diáme-
tro del capilar de inyección puede variar dentro de límites
establecidos por el perno. La solución de hilado se mantie-
ne frecuentemente bajo una atmósfera substancialmente iner-
te para evitar la contaminación y/o coagulación de la poli-
25 sulfona antes del hilado y para evitar riesgos de fuego in-
debidos con disolventes volátiles e inflamables. Una atmós-
fera conveniente es nitrógeno seco. La presencia de canti-
dades excesivas de gas en la solución de hilado puede dar
como resultado la formación de huecos grandes.

30 El hilado puede conducirse usando una técnica de

1 chorro húmedo o de chorro seco, es decir, el chorro puede
estar en o separado del baño de coagulación. La técnica de
chorro húmedo se usa a menudo por conveniencia. Las condi-
5 ciones de hilado no son preferiblemente tales que el fila-
mento sea estirado indebidamente. Frecuentemente, las velo-
cidades de hilado están dentro de la escala de aproximada-
mente 5 a 100 m por minuto, aunque pueden emplearse velo-
cidades de hilado superiores, siempre que el filamento no
sea estirado indebidamente y se proporcione un tiempo de
10 permanencia suficiente en el baño de coagulación. Puede em-
plearse cualquier no disolvente esencialmente para la poli-
sulfona, en el baño de coagulación. Convenientemente, se
emplea agua como material primario en el baño de coagula-
ción. Comúnmente se inyecta un fluido al interior de la fi-
15 bra. El fluido puede comprender, v.gr, aire, isopropanol,
agua o similares. El tiempo de permanencia para la fibra
hilada en el baño de coagulación es por lo menos suficiente
para asegurar solidificación del filamento. La temperatura
del baño de coagulación puede variar también ampliamente,
20 v.gr, de -15° a 90°C o más, y es muy a menudo de aproxima-
damente 1° a 35°C , es decir, de aproximadamente 2° a 8° ó
 10°C . La fibra hueca coagulada se lava deseablemente con
agua para separar el disolvente y puede almacenarse en un
baño de agua durante períodos de por lo menos aproximadamen-
25 te 2 horas. Las fibras se secan generalmente antes de apli-
car el revestimiento y de ensamblar en un aparato para se-
paración de gas. El secado puede conducirse a aproximadamen-
te 0° a 90°C , convenientemente a aproximadamente la tempe-
ratura ambiente, v.gr, aproximadamente 15° a 35°C , y de
30 aproximadamente 5 a 95, preferiblemente de aproximadamente

1 40 a 60% de humedad relativa.

5 La descripción anterior de los métodos para preparar membranas porosas de separación a base de filamentos huecos, de polisulfona, se provee meramente para ilustrar técnicas que se encuentran disponibles para producir membranas porosas de separación, y no es una limitación de la invención.

10 El revestimiento puede tener la forma de una membrana esencialmente no interrumpida, es decir, una membrana esencialmente no porosa, en contacto con la membrana porosa de separación, o el revestimiento puede ser discontinuo o interrumpido. Cuando se interrumpe el revestimiento, éste se denomina a menudo como un material de oclusión, ya que puede ocluir canales para el flujo de gas, es decir, poros. Preferiblemente, el revestimiento no es tan grueso como para afectar adversely el funcionamiento de la membrana de componentes múltiples, v.gr, causando una disminución indebida en el caudal o causando una resistencia al flujo de gas tal que el factor de separación de la membrana de componentes múltiples sea esencialmente el del revestimiento. A menudo, el revestimiento puede tener un espesor promedio hasta de aproximadamente 50 micras. Cuando el revestimiento está interrumpido, por supuesto, puede haber áreas que no tengan material de revestimiento. El revestimiento puede tener a menudo un espesor promedio que varía de aproximadamente 0,0001 a 50 micras. En algunos casos, el espesor promedio del revestimiento es menor que aproximadamente 1 micra, y puede ser aún menor que aproximadamente 0,5 micras. El revestimiento puede comprender una capa o por lo menos dos capas separadas que pueden o

15
20
25
30

1 no ser de los mismos materiales. Cuando la membrana porosa
de separación es anisótropa, es decir, tiene una región
relativamente densa dentro de su espesor en la relación de
barrera de flujo de gas, el revestimiento se aplica deseaa-
5 blemente para quedar en contacto de oclusión en la región
relativamente densa. Una región relativamente densa puede
estar en cualquiera o ambas superficies de la membrana porosa
de separación, o puede estar en la porción media del es-
pesor de la membrana porosa de separación. El revestimiento
10 se aplica convenientemente a por lo menos una de las super-
ficies de alimentación y de salida de la membrana porosa de
separación, y cuando la membrana de componentes múltiples
es una fibra hueca, el revestimiento puede aplicarse a la
superficie externa para proporcionar también protección a
15 y/o facilitar el manejo de la membrana de componentes múlti-
ples.

Aunque puede emplearse cualquier método, el méto-
do mediante el cual se aplica el revestimiento puede tener
cierto apoyo sobre el funcionamiento global de las membra-
20 nas de componentes múltiples. Las membranas de componentes
múltiples de conformidad con la invención pueden prepararse
por ejemplo, revistiendo una membrana porosa de separación
con una sustancia que contenga el material de revestimien-
to tal que en la membrana de componentes múltiples, el reves-
25 timiento tenga una resistencia al flujo de gas que sea baja
en comparación con la resistencia total de la membrana de
componentes múltiples. El revestimiento puede aplicarse en
cualquier forma adecuada, v.gr, mediante una operación de
revestimiento tal como rociado, a brocha, inmersión en una
30 sustancia esencialmente líquida que comprende el material

1 de revestimiento, o similares. Como se estableció previa-
mente, el material de revestimiento está contenido preferi-
blemente en una sustancia esencialmente líquida cuando se
aplica, y puede estar en una solución que utiliza un disol-
5 vente para el material del revestimiento, que es substan-
cialmente no disolvente para el material de la membrana po-
rosa de separación. Ventajosamente, la sustancia que con-
tiene el material de revestimiento se aplica a una super-
ficie de la membrana porosa de separación, y el otro lado
10 de la membrana porosa de separación se somete a una presión
absoluta inferior. Si la sustancia esencialmente líquida
comprende material polimerizable y el material polimeriza-
ble se polimeriza después de aplicarse a la membrana poro-
sa de separación, para proporcionar el revestimiento, la
15 otra superficie de la membrana porosa de separación se so-
mete ventajosamente a una presión absoluta inferior duran-
te la polimerización o después de la misma. Sin embargo,
la invención misma no está limitada por el método particu-
lar mediante el cual se aplica el material de revestimien-
to.
20

Materiales particularmente ventajosos para el re-
vestimiento tienen constantes de permeabilidad relativamen-
te elevadas para gases tales que la presencia de un revesti-
miento no reduce indebidamente la velocidad de permeación
25 de la membrana de componentes múltiples. La resistencia del
revestimiento al flujo de gas es de modo preferible relati-
vamente pequeña en comparación con la resistencia de la
membrana de componentes múltiples. Según se estableció pre-
viamente, la selección de materiales para el revestimiento
30 depende del factor de separación intrínseco determinado del

1 material de revestimiento con respecto al factor de separación intrínseco determinado del material de la membrana porosa de separación, para proveer una membrana de componentes múltiples que exhibe un factor de separación deseado.

5 El material de revestimiento debe ser capaz de proporcionar contacto de oclusión con la membrana porosa de separación. Por ejemplo, cuando se aplica, debe estar suficientemente húmeda y adherirse a la membrana porosa de separación para permitir que ocurra contacto de oclusión. Las propiedades de humectación del material de revestimiento pueden ser determinadas fácilmente poniendo en contacto el material de revestimiento, ya sea solo o en un solvente, con el material de la membrana porosa de separación. Además, con base en las estimaciones del diámetro promedio de poro de la membrana porosa de separación, pueden seleccionarse materiales para el revestimiento, de tamaño molecular apropiado. Si el tamaño molecular del material de revestimiento es demasiado grande para ser acomodado por los poros de la membrana porosa de separación, el material puede no ser útil para proporcionar contacto de oclusión. Por otra parte, si el tamaño molecular del material para el revestimiento es demasiado pequeño, puede ser impulsado a través de los poros de la membrana porosa de separación durante las operaciones de revestimiento y/o separación. Así pues, con las membranas porosas de separación que tienen poros grandes, puede ser conveniente emplear materiales para el revestimiento que tengan tamaños moleculares superiores a los de los poros menores. Cuando los poros están en una amplia variedad de tamaños, puede ser conveniente emplear un material polimerizable para el material de revestimiento que se po-

1 -limeriza después de aplicarse a la membrana porosa de sepa-
ración, o emplear dos o más materiales de revestimiento de
diferentes tamaños moleculares, v.gr, aplicando los mate-
5 riales de revestimiento con el fin de que incrementen sus
tamaños moleculares.

Los materiales para el revestimiento pueden ser
substancias naturales o sintéticas, y son a menudo políme-
ros, y exhiben ventajosamente las propiedades apropiadas
para proporcionar contacto de oclusión con la membrana po-
10 rosa de separación. Las substancias sintéticas incluyen
tanto polímeros de adición como polímeros de condensación.
Son típicos de los materiales útiles que puede comprender
el revestimiento, los polímeros que pueden estar substituí-
dos o no substituídos, y que son sólidos o líquidos bajo
15 condiciones de separación de gas, e incluyen cauchos sinté-
ticos; cauchos naturales; líquidos de peso molecular rela-
tivamente elevado y/o de alto punto de ebullición; prepolí-
meros orgánicos; polisiloxanos (polímeros de silicona); po-
lisilazanos; poliuretanos; poliepiclorhidrina; poliaminas;
20 poliiminas; poliamidas; copolímeros que contienen acriloni-
trilo tales como copolímeros de poli(alfa-cloroacrilonitri-
lo); poliésteres (incluyendo polilactamas), v.gr, poliacri-
latos de alcoholo y polimetacrilatos de alcoholo en donde
los grupos alcoholo tienen, por ejemplo, de 1 a aproximada-
25 mente 8 átomos de carbono, polisebacatos, polisuccinatos,
y resinas alquídicas; resinas terpinoides tales como aceite
de linaza; polímeros celulósicos; polisulfonas, especialmen-
te polisulfonas que contienen radicales alifáticos; poli-
alcoholenglicoles tales como polietilenglicol, polipropilen-
30 glicol, etc.; polisulfatos-polialcoholénicos; polipirrolido

1 nas; polímeros de monómeros que tienen insaturación alfa-
-olefínica tales como poliolefinas, v.gr, polietileno, po-
lipropileno, polibutadieno, poli-2,3-diclorobutadieno, po-
liisopreno, policloropreno, poliestireno, incluyendo copo-
5 límeros de poliestireno, v.gr., copolímero de estireno-bu-
tadieno, polivinilos tales como poli(alcoholes vinílicos),
poli(aldehidos vinílicos) (v.gr, polivinilformal y polivi-
nilbutiral), polivinilcetonas (v.gr, polimetilvinilcetona),
ésteres polivinílicos (v.gr, poli(benzoato de vinilo), po-
10 li(halogenuros de vinilo) (v.gr, poli(bromuro de vinilo),
poli(halogenuros de vinilideno), poli(carbonato de vinili-
deno), poli-N-vinilmaleimida, etc., poli-1,5-ciclooctadie-
no, polimetiliscropenilcetona, copolímero de etileno fluo-
rado; poli(óxidos arilénicos), v.gr, óxido de polixilileno;
15 policarbonatos; polifosfatos, v.gr, metilfosfato de polieti-
leno; y similares, y cualesquiera interpolímeros que inclu-
yan interpolímeros de bloque que contienen unidades repeti-
tivas de las anteriores, e injertos y mezclas que contengan
cualesquiera de los anteriores. Los polímeros pueden o no
20 polimerizarse después de aplicación a la membrana porosa de
separación.

Materiales particularmente útiles para revesti-
mientos comprenden polisiloxanos. Los polisiloxanos típicos
pueden comprender restos alifáticos o aromáticos y a menudo
25 tienen unidades periódicas que contienen de 1 a aproxima-
damente 20 átomos de carbono. El peso molecular de los poli-
siloxanos puede variar ampliamente, pero es generalmente
por lo menos aproximadamente 1000. A menudo, los polisilo-
xanos tienen un peso molecular de aproximadamente 1000 a
30 300.000 cuando se aplican a la membrana porosa de separación.

1 Los polisiloxanos alifáticos y aromáticos incluyen los po-
lisiloxanos monosustituídos y disustituídos, v.gr., en
5 donde los sustituyentes son alifáticos inferiores, por
ejemplo, alcohol inferior incluyendo cicloalcohol, espe-
cialmente metilo, etilo y propilo, alcoxi inferior; arilo,
10 incluyendo arilo mono o bicíclico, incluyendo bifenileno,
naftaleno, etc.; ariloxi inferior mono y bicíclico; acilo,
incluyendo acilo alifático inferior y acilo aromático in-
ferior; y similares. Los sustituyentes alifáticos y aro-
máticos pueden estar sustituidos, v.gr., con halógenos,
15 v.gr., fluor, cloro y bromo, grupos hidroxilo, grupos al-
quilo inferior, grupos alcoxi inferior, grupos acilo infe-
rior, y similares. El polisiloxano puede ser reticulado en
presencia de un agente de reticulación para proporcionar
20 un caucho de silicona, y el polisiloxano puede ser un co-
polímero con un comonomero reticulable tal como alfa-metil-
estireno, para ayudar la reticulación. Catalizadores típi-
cos para favorecer la reticulación incluyen los peróxidos
orgánicos e inorgánicos. La reticulación puede ser previa
25 a la aplicación del polisiloxano a la membrana porosa de
separación, pero preferiblemente, el polisiloxano es reti-
culado después de ser aplicado a la membrana porosa de se-
paración. Frecuentemente, el polisiloxano tiene un peso mo-
lecular de aproximadamente 1.000 a 100.000 antes de la re-
30 ticulación. Polisiloxanos particularmente ventajosos com-
prenden polidimetilsiloxano, polifenilmetilsiloxano, poli-
trifluoropropilmetilsiloxano, copolímeros de alfa-metiles-
tireno y dimetilsiloxano, y caucho de silicona que contiene
polidimetilsiloxano post-curado, que tiene un peso molecu-
lar de aproximadamente 1.000 a 50.000 antes de la reticula-

1 -ción. Algunos polisiloxanos no humedecen suficientemente
una membrana de separación porosa de polisulfona para pro-
porcionar tanto contacto de oclusión como se desea. Sin
embargo, la disolución o dispersión del polisiloxano en un
5 solvente que no afecta substancialmente la polisulfona,
puede facilitar la obtención del contacto de oclusión. Los
solventes adecuados incluyen normalmente alcanos líquidos,
v.gr., pentano, ciclohexano, etc.; alcoholes alifáticos;
v.gr., metanol; algunos alcanos halogenados; y éteres dial-
10 cohílicos; y similares; y mezclas de los mismos.

Los materiales siguientes para las membranas po-
rosas de separación y el revestimiento, son representativos
de materiales útiles y sus combinaciones para proporcionar
las membranas de componentes múltiples de esta invención y
15 separaciones de gas para las cuales pueden emplearse. Estos
materiales, combinaciones y aplicaciones, sin embargo, son
sólo representativos de la amplia variedad de materiales
útiles en la invención y, no se proporcionan para limitar
la invención, sino que sirven solamente para ilustrar la
20 amplia aplicación de sus beneficios. Materiales típicos pa-
ra membranas porosas de separación, para la separación de
oxígeno del nitrógeno, incluyen acetato de celulosa, v.gr.,
acetato de celulosa que tiene un grado de sustitución de
aproximadamente 2,5; polisulfona; copolímero de estireno-
25 acrilonitrilo, v.gr., que tiene aproximadamente 20 a 70% en
peso de estireno y aproximadamente 30 a 80% en peso de acri-
lonitrilo, mezclas de copolímeros de estireno-acrilonitrilo
y similares. Materiales de revestimiento adecuados incluyen
polisiloxanos, polisilicones, v.gr., polidimetilsiloxano,
30 polifenilmetilsiloxano, politrifluoropropilmetilsiloxano,

1 -cauchos de silicona prevulcanizados y postvulcanizados,
etc.; poliestireno, v.gr., poliestireno que tiene un grado
de polimerización de aproximadamente 2 a 20; poliisopreno,
v.gr., prepolímero de isopreno y poli(cis-1,4-isopreno);
5 compuestos que contienen hidrocarbilo alifático que tienen
de aproximadamente 14 a 30 átomos de carbono, v.gr., hexa-
decano, aceite de linaza, especialmente aceite de linaza
crudo, etc.; y similares.

10 Materiales típicos para las membranas porosas de
separación para la separación de hidrógeno de mezclas gaseo-
sas que contienen hidrógeno, incluyen acetato de celulosa,
v.gr., acetato de celulosa que tiene un grado de substitu-
ción de aproximadamente 2,5; polisulfona; copolímero de es-
tireno-acrilonitrilo, v.gr., que tiene de aproximadamente
15 20 a 70% en peso de estireno y aproximadamente 30 a 80% en
peso de acrilonitrilo, mezclas de copolímeros de estireno-
acrilonitrilo, etc.; policarbonatos; óxidos de poliarileno
tales como poli(óxido de fenileno), poli(óxido de xilileno),
poli(óxido de xilileno bromado), poli(óxido de xilileno bro-
20 mado) post-tratado con trimetilamina, tiourea, etc.; y si-
milares. Materiales de revestimiento adecuados incluyen po-
lisiloxano-polisilicones; v.gr., polidimetilsiloxano, cau-
cho de silicona prevulcanizado y postvulcanizado, etc.; po-
liisopreno; un copolímero de bloque de alfa-metilestireno-
25 -dimetilsiloxano; compuestos que contienen hidrocarbilo ali-
fático, que tienen de aproximadamente 14 a 30 átomos de
carbono; y similares.

30 Las membranas porosas de separación utilizadas en
esta invención son ventajosamente no indebidamente porosas
y por lo tanto, proporcionan un área suficiente del material

1 de membrana porosa de separación, para efectuar la separación sobre una base comercialmente atractiva. Las membranas porosas de separación efectúan significativamente la separación de las membranas de componentes múltiples de esta invención y, consiguientemente, es deseable proporcionar una relación grande de área de superficie total a área de sección transversal total de poro en la membrana porosa de separación. Este resultado es claramente contrario a los objetivos de la técnica anterior en la preparación de las membranas mixtas en donde la membrana sobrepuesta alcanza substancialmente la separación, y los soportes se proporcionan deseablemente lo más porosos posibles consistentemente con su función primaria, es decir, el soporte de la membrana sobrepuesta, y ventajosamente, el soporte no interfiere con la permeación del gas ya sea en la disminución o inhibición del flujo de gas a partir de la membrana sobrepuesta.

Claramente, la cantidad de gas que pasa a través del material de la membrana porosa de separación y su influencia sobre el funcionamiento de las membranas de componentes múltiples de la invención, es afectado por la relación de área de superficie total a área de sección transversal total de poro y/o el diámetro promedio de poro de la membrana porosa de separación. Frecuentemente, las membranas porosas de separación tienen relaciones de área de superficie total a área de sección transversal total de poro de por lo menos aproximadamente 10 a 1, preferiblemente por lo menos aproximadamente 10^3 a 1 a 10^8 a 1, y algunas membranas porosas de separación pueden tener relaciones de aproximadamente 10^3 a 1 a 10^8 a 1 ó 10^{12} a 1. El diámetro

1 -promedio de sección transversal de poro puede variar amplia-
mente y puede estar a menudo en la escala de aproximadamen-
te 5 a 20.000 angstroms, y en algunas membranas porosas de
separación, particularmente en algunas membranas porosas de
5 separación a base de polisulfona, el diámetro promedio de
la sección transversal del poro puede ser de aproximadamen-
te 5 a 1000 o a 5000 o aún de aproximadamente 5 a 200 ang-
stroms.

10 El revestimiento está preferiblemente en contac-
to de oclusión con la membrana porosa de separación de mo-
do que, respecto a los modelos que han sido desarrollados
con base en la observación del funcionamiento de las membra-
nas de componentes múltiples de esta invención, se propor-
ciona una resistencia incrementada al paso de gases a tra-
15 vés de los poros de la membrana de separación; y la propor-
ción de gases que pasan a través del material de la membra-
na porosa de separación a gases que pasan a través de los
poros, se incrementa con respecto a la proporción obtenida
usando la membrana porosa de separación que no tiene el re-
20 vestimiento.

Una característica útil con respecto a las membra-
nas de separación de gas es el espesor de separación efecti-
vo. El espesor de separación efectivo como se emplea en la
presente, es el espesor de una membrana continua (no poro-
25 sa) y compacta del material de la membrana porosa de separa-
ción, que tendrá la misma velocidad de permeación para un
gas dado que la membrana de componentes múltiples, es decir,
el espesor de separación efectivo es el cociente de la cons-
tante de permeabilidad del material de la membrana porosa
30 de separación para un gas, dividido por la permeabilidad de

1 -la membrana de componentes múltiples para el gas. Proveyen
do espesores de separación efectivos inferiores, se incre-
menta la velocidad de permeación para un gas particular. A
menudo, el espesor de separación efectivo de las membranas
5 de componentes múltiples es substancialmente menor que el
espesor total de la membrana, especialmente cuando las
membranas de componentes múltiples son anisótropas. Frecuen-
temente, el espesor de separación efectivo de las membra-
nas de componentes múltiples con respecto a un gas, que
10 puede demostrarse mediante por lo menos uno de los elemen-
tos del grupo que consiste de monóxido de carbono, dióxido
de carbono, nitrógeno, argón, hexafluoruro de azufre, meta-
no y etano, es menor que aproximadamente 100.000, preferi-
blemente menor que aproximadamente 15.000, es decir, de
15 aproximadamente 100 a 15.000 angstroms. En las membranas
de componentes múltiples que comprende, v.gr., membranas
porosas de separación a base de polisulfona, el espesor de
separación efectivo de la membrana de componentes múlti-
ples para por lo menos uno de dichos gases es deseablemen-
20 te menor que aproximadamente 5000 angstroms. En algunas
membranas de componentes múltiples, el espesor de separación
efectivo, especialmente con respecto a por lo menos uno de
dichos gases, es menor que aproximadamente 50, preferible-
mente menor que aproximadamente 20% del espesor de la mem-
brana de componentes múltiples.
25

Previamente a la invención, un método para prepa-
rar membranas para separaciones de gas de membranas que con-
tienen poros ha sido tratar por lo menos una superficie de
la membrana que contiene los poros para densificar la su-
30 perficie y de tal manera disminuir la presencia de los po-

1 -ros, los cuales poros disminuyen la selectividad de separación de la membrana. Esta densificación ha sido, por ejemplo, un tratamiento químico con disolventes o agentes de hinchamiento para el material de membrana o por recoci-

5 do, que puede conducirse con o sin el contacto de un líquido con la membrana. Tales procedimientos de densificación dan usualmente como resultado una disminución substancial en el caudal a través de la membrana. Algunas membranas de componentes múltiples particularmente ventajosas de esta

10 invención exhiben una mayor permeabilidad que la de una membrana substancialmente igual que la membrana porosa de separación usada en la membrana de componentes múltiples, excepto que por lo menos una superficie de la membrana ha sido tratada para densificar suficientemente la membrana o

15 recocer suficientemente la misma, con o sin la presencia de un líquido para proporcionar, con respecto a por lo menos un par de gases, un factor de separación igual o mayor que el factor de separación exhibido por la membrana de componentes múltiples. Otro método para incrementar la selectividad de separación de una membrana es modificar las

20 condiciones de su fabricación, de modo que sea menos porosa que una membrana producida bajo las condiciones no modificadas. Generalmente, el incremento en la selectividad de separación debido a las condiciones de fabricación está acompañado por un caudal substancialmente menor a través

25 de la membrana. Algunas membranas de componentes múltiples particularmente ventajosas de esta invención, por ejemplo, aquellas en las cuales la membrana porosa de separación es una fibra hueca, anisótropa, exhiben una mayor permeabilidad que una membrana de fibra hueca anisótropa que consis-

30

1 te del material de la membrana porosa de separación, la
cual membrana es capaz de mantener la configuración de la
fibra hueca bajo condiciones de separación de gas, v.gr,
diferenciales de presión absoluta de por lo menos aproxima
5 damente 10 kg/cm^2 , y la cual membrana de fibra hueca anisó
tropa exhibe, con respecto a por lo menos un par de gases,
un factor de separación igual o mayor que el factor de se-
paración de la membrana de componentes múltiples.

Ventajosamente, la membrana porosa de separación
10 es suficientemente gruesa para que no se requiera un apara
to especial para su manipulación. Frecuentemente, la membra
na porosa de separación tiene un espesor de aproximadamente
20 a 500, es decir, de aproximadamente 50 a 200, ó 300 mi-
cras. Cuando la membrana de componentes múltiples tiene la
15 configuración de una fibra hueca, la fibra puede tener a
menudo un diámetro externo de aproximadamente 200 a 1000,
es decir de aproximadamente 200 a 800 micras, y espesores
de pared de aproximadamente 50 a 200 ó 300 micras.

Para conducir separaciones gaseosas, incluyendo
20 concentraciones, empleando las membranas de componentes múl
tiples de esta invención, el lado de salida de la membrana
de componentes múltiples se mantiene a un potencial quími-
co inferior para por lo menos un gas que permea, con respec
to al potencial químico en el lado de alimentación. La fuer
25 za impulsora para la permeación deseada a través de la mem-
brana de componentes múltiples es una diferencial en el po-
tencial químico a través de la membrana de componentes múl-
tiples, tal como es descrito por Olaf A. Hougen y K. M.
Watson en Chemical Process Principles, (Principios de Pro-
cedimientos Químicos), Parte II, John Wiley, New York (1947),
30

1 por ejemplo, según se establece por una diferencial en la
presión parcial. El gas que permea pasa hacia adentro y a
través de la membrana de componentes múltiples y puede ser
5 separado de las proximidades del lado de salida de la mem-
brana de componentes múltiples para mantener la fuerza im-
pulsora deseada para el gas que permea. La funcionalidad
de la membrana de componentes múltiples no depende de la di-
rección del flujo de gas o la superficie de la membrana con
la cual se pone primeramente en contacto una mezcla gaseo-
10 sa de alimentación.

Además de proveer un procedimiento para separar
por lo menos un gas de mezclas gaseosas que no requieren
refrigeración costosa y/u otras entradas de energía costo-
sas, la presente invención proporciona numerosos beneficios
15 con un alto grado de flexibilidad en las operaciones de per-
meación selectiva. Las membranas de separación de gas, de
componentes múltiples, ya sea en la forma de lámina o de fi-
bra hueca, son útiles en la separación de gases industria-
les, para el enriquecimiento de oxígeno para aplicaciones
20 médicas, para dispositivos de control de contaminación, y
cualquier necesidad en la cual se desee separar por lo me-
nos un gas de mezclas gaseosas. En forma relativamente poco
frecuente, una membrana de un solo componente posee tanto
un grado razonablemente elevado de selectividad de separa-
25 ción como buenas características de velocidad de permea-
ción, y aún entonces estas membranas de un solo componente
son adecuadas para separar únicamente unos cuantos gases
específicos. Las membranas de componentes múltiples para la
separación de gases de conformidad con la invención pueden
30 emplear una amplia variedad de materiales para las membranas

1 -porosas de separación, que no habían sido convenientes pre-
viamente como membranas de un solo componente para la sepa-
ración de gases debido a las combinaciones indeseables de
velocidades de permeación y factor de separación. Ya que
5 la selección del material de la membrana porosa de separa-
ción puede ser basado en sus constantes de selectividad y
permeabilidad para gases dados más bien que su habilidad
para formar membranas delgadas y esencialmente libres de po-
ros, las membranas de componentes múltiples de esta inven-
10 ción pueden ser confeccionadas ventajosamente para separa-
ciones de una amplia variedad de gases de mezclas gaseosas.

MODELO MATEMATICO

15 El diámetro de sección transversal de los poros
en una membrana porosa de separación puede ser del orden de
los angstroms, y consecuentemente, los poros de la membra-
na porosa de separación y la intersuperficie entre el reveg-
timiento y la membrana porosa de separación no son directa-
mente observables empleando microscopios ópticos actualmen-
20 te disponibles. Las técnicas actualmente disponibles que
pueden ofrecer un aumento mayor de una muestra, tal como un
microscopio electrónico de examen minucioso y un microscopio
electrónico de transmisión, involucran preparaciones es-
peciales de la probeta que limitan su viabilidad en exhibir
25 con exactitud los aspectos de la probeta, particularmente
una probeta orgánica. Por ejemplo, en el microscopio elec-
trónico de examen minucioso, una probeta orgánica se revis-
te, v.gr, con una capa de un espesor de por lo menos 40 ó 50
angstroms de oro, con el fin de producir la reflectancia
30 que proporcione la imagen percibida. Aún la forma en la cual

1 -se aplica el revestimiento puede afectar la imagen percibi-
da. Además, la mera presencia del revestimiento requerido
para la microscopía electrónica de examen minucioso puede
5 obscurecer o cambiar aparentemente los aspectos de la pro-
beta. Además, tanto en la microscopía electrónica de examen
minucioso como en la microscopía electrónica por transmi-
sión, los métodos usados para obtener una porción suficien-
temente pequeña de la probeta pueden alterar substancialmen-
te a la misma. Consecuentemente, la estructura completa de
10 una membrana de componentes múltiples no puede ser percibi-
da visualmente, aún con las mejores técnicas microscópicas
disponibles.

Las membranas de componentes múltiples de esta
invención funcionan singularmente, y pueden desarrollarse
15 modelos matemáticos que, como se demuestra por las diversas
técnicas, se correlacionan generalmente con el funcionamien-
to observado de una membrana de componentes múltiples de es-
ta invención. Los modelos matemáticos, sin embargo, no son
una limitación de la invención, sino que más bien sirven
20 para ilustrar ulteriormente los beneficios y ventajas pro-
vistas por la invención.

Para una mejor comprensión del siguiente modelo
matemático de membranas de componentes múltiples de esta in-
vención, puede hacerse referencia a los modelos descritos,
25 provistos en las figuras 1, 2, 3, 4, 6 y 7 de los dibujos.
Los modelos descritos están destinados únicamente a facili-
tar la comprensión de los conceptos desarrollados en el mo-
delo matemático y no están destinados a mostrar las estruc-
turas reales de las membranas de componentes múltiples de
30 la invención. Además, consistentemente con el fin de ayudar

1 a comprender los conceptos del modelo matemático, los mo-
delos mostrados ilustran la presencia de aspectos involu-
crados en el modelo matemático; sin embargo, los modelos
descritos están grandemente exagerados con respecto a las
5 relaciones relativas entre estos aspectos con el fin de fa-
cilitar la observación de los mismos. La figura 5 se pro-
vee para ayudar a demostrar la analogía entre el concepto
de resistencia al flujo de permeación del modelo matemático
y resistencia al flujo eléctrico.

10 Las figuras 1, 2 y 4 son modelos descritos con
el propósito de comprender el modelo matemático e ilustran
una intersuperficie de revestimiento y una membrana porosa
de separación, es decir, una región agrandada, indicada en
la figura 6 como aquella región entre las líneas A-A y B-B,
15 pero no necesariamente a la misma escala. La figura 3 es un
modelo descrito agrandado de la región indicada en la figu-
ra 7 como aquella región entre las líneas C-C y D-D. En los
modelos descritos, las designaciones similares se refieren
a los mismos aspectos.

20 La figura 1 es una vista en sección transversal
agrandada, para propósitos ilustrativos, de un modelo des-
crito de una sobrecapa 1 esencialmente continua y no inte-
rrumpida del material X del revestimiento en contacto con
el material Y de una membrana porosa de separación, con por-
25 ciones sólidas 2 que tienen poros 3 llenados o parcialmente
llenados por el material de X;

La figura 2 es una ilustración agrandada de otro
modelo descrito, en donde el material Y de la membrana poro-
sa de separación tiene la forma de áreas de intersuperficie
30 curvas, ya sea huecas o parcialmente llenadas con el material

1 X del revestimiento en contacto uniforme, es decir, no interrumpido;

La figura 3 es una ilustración agrandada de un modelo descrito que tiene el material X dentro de los poros 3, pero no se encuentra presente la sobrecapa 1 no interrumpida;

La figura 4 es aún otro modelo descrito para ayudar a describir conceptos de conformidad con el modelo matemático de la invención. La figura 4 en cooperación con la figura 5 demuestran una analogía con el circuito de resistencia a la corriente eléctrica, bien conocido, ilustrado en la figura 5;

La figura 6 es todavía otra vista en sección transversal de un modelo descrito, en el cual el material X del revestimiento es provisto en forma de una película bloqueadora de poros vaciada sobre una superficie más densa de la membrana porosa de separación, que está caracterizada por una densidad y una estructura porosa recíprocamente graduadas a través del espesor de la membrana; y

La figura 7 es una vista en sección transversal de un modelo descrito de una membrana de separación anisótropa o flúida, que no requiere necesariamente una sobrecapa 1 continua o no interrumpida.

Las ecuaciones siguientes ilustran un modelo matemático que ha sido desarrollado para explicar los funcionamiento observados de las membranas de componentes múltiples de esta invención. Mediante el uso apropiado de este modelo matemático, las membranas porosas de separación y los materiales para los revestimientos pueden seleccionarse de tal manera que suministren membranas de componentes múlt-

1 -tiples ventajosas, de esta invención.

Según se demostrará más adelante, el caudal, $Q_{T,a}$, para un gas a a través de una membrana de componentes múltiples, puede representarse como una función de la resistencia al flujo de gas a a través de cada porción (véase por ejemplo el modelo descrito en la figura 4) de la membrana de componentes múltiples, por analogía con el circuito eléctrico matemáticamente equivalente de la figura 5.

10

$$1) \quad Q_{T,a} = \Delta P_{T,a} \left[1 + \frac{R_{1,a} (R_{2,a} + R_{3,a})}{R_{2,a} R_{3,a}} \right]^{-1} \left[\frac{R_{2,a} + R_{3,a}}{R_{2,a} R_{3,a}} \right]$$

15 en donde $\Delta P_{T,a}$ es la diferencial de presión para el gas a a través de la membrana de componentes múltiples y $R_{1,a}$, $R_{2,a}$ y $R_{3,a}$ representan la resistencia al flujo del gas a de la sobrecapa 1, la porción sólida 2 de la membrana porosa de separación, y los poros 3 de la membrana porosa de separación, respectivamente. El caudal, $Q_{T,b}$, de un segundo gas b a través de la misma membrana de componentes múltiples, puede expresarse de la misma manera, pero con los términos apropiados para la diferencial de presión del gas b y la resistencia al flujo del gas b a través de la sobrecapa 1, las porciones sólidas 2 de la membrana porosa de separación y los poros 3. Cada una de estas resistencias para el gas b pueden ser diferentes de cada una de las del gas a . Así pues, puede lograrse permeación selectiva mediante la membrana de componentes múltiples. Las membranas de componentes múltiples ventajosas pueden modelarse variando R_1 ,

25

30

1 R_2 y R_3 una con respecto a otra para cada uno de los gases
a y b, para producir caudales calculados deseables para ca-
da uno de los gases a y b, y variando las resistencias para
un gas a con respecto a las del gas b, para proporcionar
5 una permeación selectiva, calculada, del gas a sobre el gas
b.

Otras ecuaciones que son útiles para comprender
el modelo matemático se listan más adelante.

10 Para cualquier material de separación dado, el
factor de separación para dos gases a y b, α_b^a , se defi-
ne por medio de la ecuación 2 para una membrana de material
n de un espesor l dado y área de superficie A :

15 2)
$$\alpha_b^a = \frac{P_{n,a}}{P_{n,b}} = \frac{Q_a \Delta P_b}{Q_b \Delta P_a}$$

en donde $P_{n,a}$ y $P_{n,b}$ son las constantes de permeabilidad
respectivas del material n para los gases a y b, y Q_a y Q_b
son los caudales respectivos de los gases a y b a través de
20 la membrana cuando ΔP_a y ΔP_b son las fuerzas impulsoras,
es decir, las caídas de presión parcial para los gases a y
b a través de la membrana. El caudal Q_a a través de una
membrana de material n para un gas a puede expresarse como:

25 3)
$$Q_a = \frac{\Delta P_a P_{n,a} A_n}{l_n} = \frac{\Delta P_a}{R_{n,a}}$$

en donde A_n es el área de superficie de la membrana del ma-
terial n, l_n es el espesor de la membrana del material n, y
 $R_{n,a}$ está definido para los propósitos del modelo, como la
30 resistencia de una membrana de material n al flujo de gas a.

1 De la ecuación 3, puede verse que la resistencia
2 $R_{n,a}$ está representada matemáticamente por la ecuación 4.

4)
$$R_{n,a} = \frac{l_n}{P_{n,a} A_n}$$

5 Esta resistencia es análoga en un sentido matemático a la
6 resistencia eléctrica de un material al flujo de corriente.

7 Con el propósito de ilustrar este modelo matemá-
8 tico, puede hacerse referencia al modelo descrito de, por
9 ejemplo, la figura 4. La membrana porosa de separación es-
10 tá representada como comprendiendo porciones sólidas 2 de
11 material Y y poros o agujeros 3. El material X está presen-
12 te en el modelo mostrado y descrito de la figura 4, como
13 sobrecapa 1 y como el material que entra en los poros 3 de
14 la membrana porosa de separación. Cada una de estas regio-
15 nes, la sobrecapa 1, las porciones sólidas 2 de la membra-
16 na porosa de separación y los poros 3 que contienen el ma-
17 terial X, tiene una resistencia al flujo de gas tal que la
18 membrana de componentes múltiples total puede compararse al
19 circuito eléctrico análogo representado en la figura 5, en
20 donde una resistencia, R_1 , está en serie con dos resisten-
21 cias, R_2 y R_3 , que están en paralelo.

22 Si el material X se proporciona en la forma de
23 una sobrecapa compacta, continua, 1, entonces su resisten-
24 cia R_1 al flujo para un gas dado puede estar representada
25 por la ecuación 4 y será una función del espesor l_1 , de la
26 sobrecapa, el área de superficie A_1 de la sobrecapa, y la
27 constante de permeabilidad P_X del material X.

28 La membrana porosa de separación de una membrana
29 de componentes múltiples de esta invención está representa-

1 da por el modelo como dos resistencias en paralelo. De con-
formidad con la ecuación 4, la resistencia R_2 de las por-
ciones sólidas 2 de la membrana porosa de separación, que
comprenden el material Y, es una función del espesor d_2 de
5 estas porciones sólidas, el área de superficie total A_2 de
las porciones sólidas 2, y la constante de permeabilidad
 P_Y del material Y. La resistencia R_3 de los poros 3 en la
membrana porosa de separación está en paralelo con R_2 . La
resistencia R_3 de los poros está representada, como en la
10 ecuación 4, por un espesor d_3 dividido por una constante
de permeabilidad P_3 y un área de superficie de sección
transversal total de poro A_3 . Para los propósitos del mode-
lo matemático, se hace la suposición de que d_3 está repre-
sentada por la profundidad promedio de la permeación de ma-
15 terial X en los poros 3, como se ilustra en el modelo mos-
trado en la figura 4 y la constante de permeabilidad P_3 es-
tá representada por la constante de permeabilidad P_X del
material X presente en los poros.

Las constantes de permeabilidad, P_X y P_Y , son pro-
20 piedades medibles de los materiales. El área de superfi-
cie A_1 puede establecerse mediante la configuración y el
tamaño de la membrana de componentes múltiples, y las áreas
de superficie A_2 y A_3 pueden determinarse, o los límites de
ellas pueden estimarse, usando microscopía electrónica de
25 examen minucioso, convencional, en combinación con procedi-
mientos basados en las mediciones del flujo de gas de la
membrana porosa de separación. Los espesores d_1 , d_2 , y d_3
pueden ser determinados de la misma manera. De tal manera,
 $Q_{T,a}$ para una membrana de componentes múltiples puede calcu-
30 larse de las ecuaciones 1 y 4 usando los valores para $\Delta P_{T,a}$,

1 $d_1, d_2, d_3, P_X, P_Y, A_1, A_2$ y A_3 , que pueden ser establecidos. El factor de separación ($\alpha \frac{a}{b}$) puede también determinarse de manera similar, de las ecuaciones 1 y 2.

5 El modelo matemático puede ser de ayuda para desarrollar membranas de componentes múltiples, ventajosas de esta invención. Por ejemplo, ya que la separación de por lo menos un gas en una mezcla gaseosa de por lo menos un gas restante, se efectúa substancialmente por medio de la membrana porosa de separación en membranas de componentes múltiples particularmente ventajosas, un material para la membrana porosa de separación puede seleccionarse sobre la base de su factor de separación intrínseco determinado para dichos gases, así como sus propiedades físicas y químicas, tales como la resistencia física, la rigidez, la durabilidad, 15 la resistencia química y similares. El material puede entonces transformarse a una forma de membrana porosa usando cualquier técnica adecuada. La membrana porosa de separación puede caracterizarse, como se estableció anteriormente, mediante microscopía electrónica de examen minucioso, preferiblemente en combinación con técnicas de medición de flujo 20 de gas tal como es descrito por H. Yasuda y otros, Journal of Applied Science, Vol. 18, p. 805-819 (1974).

25 La membrana porosa de separación puede representarse, para los fines del modelo, como dos resistencias al flujo de gas en paralelo, las porciones sólidas 2 y los poros 3. La resistencia de los poros, R_3 , depende del tamaño promedio de los poros, se determina si el flujo de gas a través de los poros será un flujo laminar o un flujo difusivo de Knudsen (como se discute, por ejemplo, en Hwang y 30 otros, en páginas anteriores), y el número de poros. Ya que

1 los regímenes de difusión de los gases a través de los po-
ros abiertos son mucho mayores que a través de los materia-
les sólidos, la resistencia calculada al flujo de gas de
los poros, R_3 , es por lo general substancialmente menor que
5 la resistencia calculada de las porciones sólidas, R_2 , de
la membrana porosa de separación, aún cuando el área de
sección transversal total de poro es mucho menor que el
área de superficie total de dichas porciones sólidas. Con
el fin de causar un incremento en la proporción del flujo
10 de gas permeado a través de las porciones sólidas 2 con res-
pecto al flujo a través de los poros 3, la resistencia de
los poros, R_3 , debe incrementarse con respecto a la resis-
tencia de las porciones sólidas R_2 . Esto puede lograrse, de
conformidad con este modelo, colocando un material X en los
15 poros para disminuir la velocidad de difusión de los gases
a través de los poros.

Al obtener una estimación de la resistencia al
flujo de gas a través de los poros y tener conocimiento de
la resistencia de flujo de gas del material de la membrana
20 porosa de separación, puede estimarse el incremento desea-
do en la resistencia al flujo de gas a través de los poros,
necesario para proporcionar una membrana de componentes
múltiples que tenga un factor de separación deseado. Conve-
nientemente, pero no necesariamente, puede suponerse que la
25 profundidad del material de revestimiento en los poros (d_3)
y la distancia (d_2) de la permeación mínima del gas a tra-
vés del material de la membrana porosa de separación, son
las mismas. Entonces, con base en el conocimiento de las
constantes de permeabilidad de los materiales para revesti-
30 mientos, puede seleccionarse un material para el revestimien

1 to, para proporcionar la resistencia deseada. El material
para el revestimiento puede también seleccionarse por otras
propiedades, además de incrementar R_3 , según se describirá
más adelante. Si el material para el revestimiento forma
5 también una sobrecapa sobre la membrana porosa de separa-
ción, como se ilustra en la figura 4, puede disminuir el
caudal. Tal situación se describe de conformidad con el mo-
delo matemático por la ecuación 1. En tal caso, las propie-
dades del material del revestimiento deben también ser ta-
10 les que el caudal no sea reducido indebidamente.

La selección de un material para el revestimiento
depende de su factor de separación intrínseco determinado
con respecto al factor de separación intrínseco determinado
del material de la membrana porosa de separación, y su ca-
15 pacidad de proporcionar la resistencia deseada en la membra-
na de componentes múltiples. El material del revestimiento
debe ser capaz de realizar contacto de oclusión con la
membrana porosa de separación. Con base en el tamaño de po-
ro promedio de la membrana porosa de separación, pueden se-
20 leccionarse los materiales para el revestimiento de tamaño
molecular apropiado. Si el tamaño molecular del revestimien-
to es demasiado grande, o si el material de revestimiento
cubre los poros en la superficie, el modelo establece que
la resistencia de los poros, R_3 , no deberá ser incrementada
25 con respecto a la resistencia R_2 , de las porciones sólidas
de la membrana porosa de separación, y en tal caso, la pro-
porción de gases que permean a través de las porciones só-
lidas 2 con respecto a los gases que se difunden a través
de los poros, no se incrementará con respecto a la propor-
30 ción en la membrana porosa de separación sola. Por otra par

1 te, si el tamaño molecular del material del revestimiento es demasiado pequeño, puede ser forzado a través de los poros durante las operaciones de revestimiento y/o separación.

5 Frecuentemente, el revestimiento se proporciona en forma de una sobrecapa 1 (véase el modelo mostrado en la figura 4) además del material del revestimiento que entra en los poros. En estos casos, la sobrecapa 1 representa una resistencia al flujo de gas R_1 , que está en serie con las resistencias combinadas de la membrana porosa de separación. Cuando ocurre esta situación, el material del reves-
10 timiento debe ser seleccionado ventajosamente para que la sobrecapa en la membrana de componentes múltiples no proporcione una resistencia demasiado grande al flujo de gas (mientras el revestimiento proporciona aún suficiente resis-
15 tencia en los poros), con el fin de que la membrana porosa de separación efectúe substancialmente la separación de por lo menos un par de gases en la mezcla gaseosa. Esto podría lograrse, por ejemplo, proporcionando un material para el revestimiento, que exhiba altas constantes de permeabili-
20 dad para los gases, y baja selectividad.

El espesor λ_1 de la sobrecapa, como se representa por el modelo, puede tener también algún efecto sobre el caudal y la selectividad exhibidos por la membrana de compo-
25 nentes múltiples, ya que la resistencia (R_1) de la sobrecapa 1 es una función de su espesor λ_1 .

Si se han seleccionado un material X y un material Y adecuados, pueden modelarse diversas configuraciones de las membranas de componentes múltiples que comprenden estos materiales, usando las ecuaciones 1, 2 y 4. La información
30 referente, por ejemplo, para relaciones más deseables del

1 -área de sección transversal total de poro (A_3) a área de
superficie total ($A_2 + A_3$) para la membrana porosa de se-
paración y los espesores más deseables para la capa de se-
paración μ_2 de la membrana porosa de separación, pueden
5 resultar de este modelo matemático. Esta información puede
ser útil, por ejemplo, para determinar los procedimientos
para la producción de las membranas porosas de separación
que tienen relaciones de área deseables, $A_3/(A_2 + A_3)$, y es-
pesores de separación deseables μ_2 así como espesores de
10 sobrecapa deseables μ_1 . En el caso de membranas porosas de
separación a base de fibras huecas anisótropas, esto podría
lograrse mediante la selección apropiada de las condiciones
de hilado y/o condiciones de post-tratamiento.

15 La discusión anterior es ilustrativa de la forma
en la que pueden modelarse matemáticamente diversas confi-
guraciones de las membranas de componentes múltiples. Se
han discutido varios métodos para variar, con respecto a por
lo menos un par de gases, las resistencias relativas de la
sobrecapa 1, las porciones sólidas 2 y los poros 3 de la
20 membrana porosa de separación, para proporcionar membranas
de componentes múltiples ventajosas, que exhiban alto caudal
y alta selectividad para por lo menos un par de gases.

25 Lo que sigue es la derivación matemática que, en
combinación con las ecuaciones 3 y 4, producirá la ecuación
1.

De la bien conocida ley de Ohm, de resistencias
eléctricas, puede obtenerse una expresión matemática para
la resistencia total, R_T , del circuito eléctrico ilustrado
en la figura 5.

1

$$5) \quad R_T = R_1 + R_{23} = R_1 + \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3}$$

5 en donde R_{23} es la resistencia combinada de R_2 y R_3 en paralelo, y es igual al último término en la ecuación 5.

Por analogía, el modelo matemático descrito anteriormente utiliza esta misma ecuación matemática para expresar la resistencia total al flujo de un gas dado para una membrana de componentes múltiples, como se ilustra en una forma exagerada por el modelo mostrado en la figura 4. La resistencia R_{23} representa la resistencia combinada de ambas porciones de la membrana porosa de separación, las porciones sólidas 2 y los poros 3 llenados con material X. Si el revestimiento no se proporciona en forma de una sobrecapa 1 esencialmente continua, sino sólo como material X que entra a los poros 3, que es una situación como la ilustrada en el modelo mostrado en la figura 3, entonces la resistencia de la sobrecapa R_1 es cero, y el término se elimina de la ecuación 5 y todas las ecuaciones subsiguientes derivadas de la ecuación 5.

20

El caudal total de un gas dado g a través de la membrana de componentes múltiples es equivalente a la corriente en el flujo eléctrico y, en estado estable, está dado por la ecuación 6.

25

$$6) \quad Q_{T,a} = Q_{1,a} = Q_{23,a}$$

en donde $Q_{1,a}$ es el caudal del gas g a través de la sobrecapa 1, y $Q_{23,a}$ es el caudal combinado del gas g a través tanto de las porciones sólidas 2 como de los poros 3 (llenados

30

13127

1 con el material X) de la membrana porosa de separación.

$$7) \quad Q_{23,a} = Q_{2,a} + Q_{3,a}$$

5 La caída de presión parcial total para el gas a
a través de la membrana de componentes múltiples es la su-
ma de la caída de presión parcial a través de la sobrecapa
1, $\Delta p_{1,a}$, y la caída de presión parcial a través de las
10 porciones sólidas 2 y los poros llenados 3, de la membrana
porosa de separación, $\Delta p_{23,a}$.

$$8) \quad \Delta p_{T,a} = \Delta p_{1,a} + \Delta p_{23,a}$$

15 El caudal del gas a través de cada porción de la membrana
de componentes múltiples puede ser expresado por la ecua-
ción 3, usando las resistencias y las caídas de presión
parciales específicas para cada porción.

$$9) \quad Q_{1,a} = \frac{\Delta p_{1,a}}{R_{1,a}}$$

$$10) \quad Q_{23,a} = \frac{\Delta p_{23,a}}{R_{23,a}} = \frac{\Delta p_{23,a} (R_{2,a} + R_{3,a})}{R_{2,a} R_{3,a}}$$

25 De las ecuaciones 6, 8, 9 y 10, puede derivarse
una expresión para $\Delta p_{23,a}$ en términos de resistencias y
caída de presión parcial total.

$$11) \quad \Delta p_{23,a} = \Delta p_{T,a} \left[1 + \frac{R_{1,a} (R_{2,a} + R_{3,a})}{R_{2,a} R_{3,a}} \right]^{-1}$$

30 La ecuación 11, en combinación con las ecuaciones

1 - 6 y 10, produce la ecuación 1.

5 De conformidad con esta invención, un revesti-
miento está en contacto de oclusión con la membrana poro-
sa de separación para proporcionar una membrana de compo-
nentes múltiples. Este modelo matemático, que ha sido de-
sarrollado para explicar los fenómenos exhibidos por las
membranas de componentes múltiples de esta invención, es-
tablece que los poros β en la membrana porosa de separa-
ción contienen material X. La resistencia R_3 , al flujo de
10 gas, de los poros que contienen el material X, es mucho
mayor que la resistencia al flujo de gas de los poros no
llenados con el material X, ya que la permeabilidad de
cualquier material a los gases es mucho menor que la per-
meabilidad de un canal de flujo abierto. Consiguientemente,
15 R_3 se incrementa en la membrana de componentes múltiples
y haciendo referencia a la ecuación 10, R_2 se hace más im-
portante afectando R_{23} . Ya que R_3 se incrementa con respec-
to a R_2 en la membrana de componentes múltiples, pasa una
proporción incrementada de gas a través de las porciones
20 sólidas de la membrana porosa de separación en comparación
con el que pasa a través de los poros β , llenados con el
material X, que la proporción en la membrana porosa de se-
paración sola. Consiguientemente, el factor de separación
de al menos un par de gases se mejora en la membrana de
25 componentes múltiples por interacción con el material Y,
en comparación con el factor de separación en la membrana
porosa de separación sola.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la
invención pero no son limitativos de la misma. Todas las
30 partes y porcentajes de los gases se dan en volumen, y to-

1 das las partes y porcentajes de los líquidos y sólidos se dan en peso, a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLOS 1-3

5 Los ejemplos 1 a 3 en la Tabla I representan membranas de componentes múltiples constituidas de membranas porosas de separación a base de acetato de celulosa, y un revestimiento. Los ejemplos 2 y 3 muestran las mismas membranas mixtas de fibras huecas que separan dos mezclas gaseosas diferentes. En estos dos ejemplos se ve que la membrana porosa de substrato separa ambas mezclas gaseosas en cierto grado aún en ausencia de un revestimiento, pero en ambos casos el factor de separación es mucho menor que el factor de separación intrínseco determinado del acetato de celulosa. En tales membranas porosas de separación, la mayor parte de los gases pasa a través de los poros y relativamente poco flujo de sustancia permeada se realiza a través del acetato de celulosa.

15 Después del revestimiento, el factor de separación para los gases, exhibido por las membranas de componentes múltiples de los ejemplos 2 y 3, es mayor que ya sea el factor de separación intrínseco determinado del material de revestimiento o el factor de separación de la membrana porosa de separación. Así pues, en la membrana de componentes múltiples, una mayor proporción del flujo de gas se realiza a través del acetato de celulosa en comparación con el que se realiza a través de los poros; por lo tanto, el factor de separación de la membrana de componentes múltiples es mucho más cercano al factor de separación intrínseco determinado del acetato de celulosa.

1 El ejemplo 1 exhibe una muestra diferente de fibra hueca de acetato de celulosa con propiedades en el estado revestido y en el estado no revestido algo diferentes y pueden compararse con el ejemplo 2. Aunque la membrana porosa de separación tiene una mayor permeabilidad para el O_2 y un menor factor de separación, la membrana de componentes múltiples exhibe un mayor factor de separación que cada uno de los materiales del revestimiento y la membrana porosa de separación separadamente.

10

15

20

25

30

13127

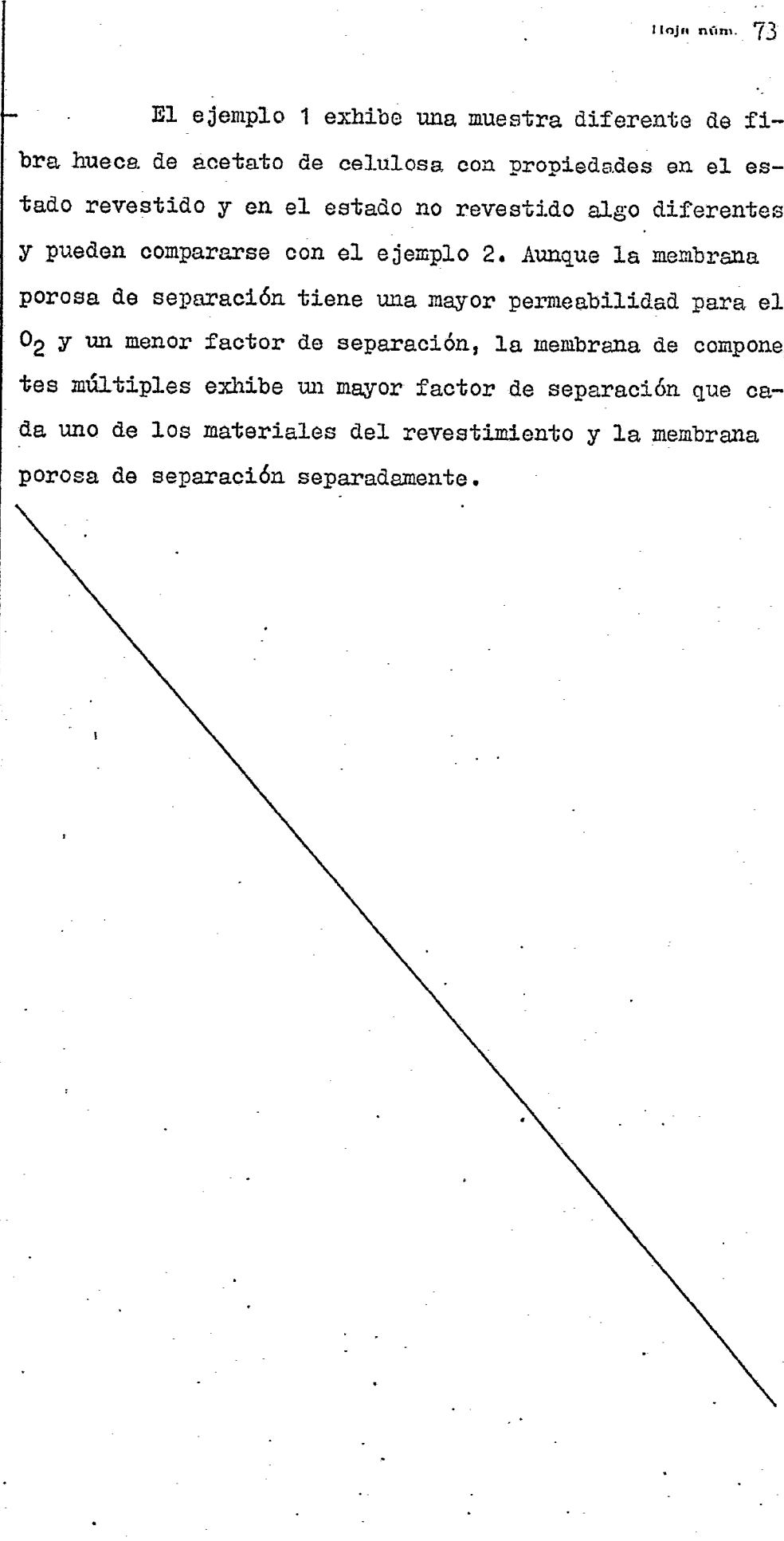


TABLA I

Permeabilidad de oxígeno a partir de aire y de hidrógeno a partir de mezclas de monóxido de carbono/hidrógeno a través de membranas de compuestos múltiples que utilizan membranas porosas de separación a base de acetato de celulosa^b

Ejemplo No.	1	2	3
Revestimiento ^c	poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps	Poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps	Poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps
Procedimiento de Revestimiento ^d	A	B	B
Alimentación de Gas	Aire	Aire	CO/H ₂
Gas Enriquecido (permeado)	O ₂	O ₂	H ₂
Factor de Separación Intrínseco Determinado en el Material de Revestimiento (O ₂ sobre N ₂ ó H ₂ sobre CO)	2,33	2,33	1,9
Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación (O ₂ ó H ₂)	5,9x10 ⁻⁶	4,4x10 ⁻⁶	2,7x10 ⁻⁵

13127

TABLA I (continuación)

Permeabilidad^a de oxígeno a partir de aire y de hidrógeno a partir de mezclas de monóxido de carbono/hidrógeno a través de membranas de componentes múltiples que utilizan membranas porosas de separación a base de acetato de celulosa^b

Ejemplo No.	1	2	3
Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación (O ₂ sobre N ₂ ó H ₂ sobre CO)	2,2	1,6	9,2
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂ sobre N ₂ ó H ₂ sobre CO)	4,09	5,03	22,0
Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂ ó H ₂)	2,2x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁵
	poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps	Poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps	Poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps

13127 30 25 20 15 10 5 1

TABLA I (continuación)

Permeabilidad de oxígeno a partir de aire y de hidrógeno a partir de mezclas de monóxido de carbono/hidrógeno a través de membranas de compuestos múltiples que utilizan membranas porosas de separación a base de acetato de celulosa^b

Ejemplo No.	1	2	3
	poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps	Poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps	Poli(dimetil-siloxano), Dow Corning 200, viscosidad = 100 cps
Factor de Separación Intrínseco Determinado en acetato de celulosa (O ₂ sobre N ₂ ó H ₂ sobre CO)	5,9	5,9	~ 50

- (a) La permeabilidad de la membrana a un gas dado es la cantidad de gas (expresado en cm³ bajo condiciones de temperatura y presión normales) que ha pasado a través de dicha membrana, por cm² de área de superficie, por segundo, para una caída de presión parcial de un cm de mercurio, entre el lado aguas arriba y el lado aguas abajo de la membrana, por unidad de espesor (Unidades de Permeabilidad = cm³/cm²-seg-cm de Hg).
- (b) Acetato de celulosa (grado de sustitución aproximadamente 2,5) obtenido de Eastman Kodak e hilado de conformidad con OSW Final Report n° 14-30-3066, "Development of High Flux Hollow Reverse Osmosis For Brackish Water Softening (1973)". La fibra del ejemplo 2 se trata posteriormente en agua caliente.
- (c) Todos los revestimientos son líquidos cuando se aplican y no se curan, polimerizan o reticulan además, después del revestimiento.

P-

1

5

10

15

20

25

30

13127

TABLA I (continuación)

- (d) La clave para los métodos del procedimiento de revestimiento se enumera (Tabla XVI) después de los ejemplos.
- (e) El factor de separación de una membrana para un par de gases es definido como la permeabilidad de la membrana para un primer gas dividida por la permeabilidad para un segundo gas del par.

1 EJEMPLOS 4-10

Los ejemplos 4 a 10 ilustran diversos revestimientos líquidos sobre membranas porosas de separación a base de fibras huecas de polisulfona para separar selectivamente oxígeno de aire, y se presentan en la Tabla II. Las membranas porosas de separación no separan oxígeno de nitrógeno. Los materiales de revestimiento usados son representativos de líquido orgánico y de silicona de alto peso molecular que tienen presiones de vapor suficientemente bajas para que no se evaporen fácilmente de la superficie revestida y tengan factores de separación de oxígeno sobre nitrógeno que son generalmente menores que aproximadamente 2,5. Los tamaños moleculares de los revestimientos son suficientemente pequeños para proporcionar contacto de oclusión con la membrana porosa de separación, pero no son indebidamente pequeñas como para que el material de revestimiento pueda pasar a través de los poros bajo las condiciones de revestimiento y/o separación. Los factores de separación observados para las membranas de componentes múltiples son mayores que cada uno de los factores de separación de la membrana porosa de separación (1,0 en todos los ejemplos) y el material de revestimiento (2,5 ó menos para los materiales de revestimiento de los ejemplos).

25

30

13127

30

25

20

15

10

5

1

TABLA II

Permeabilidades de O_2 a partir de aire alimentado a través de la membrana de componentes múltiples utilizando membranas porosas de separación a base de polisulfona^b y revestimientos líquidos

Ejemplo No.	4	5	6	7	8	9	10
Revestimiento ^{c,f}	Poli(tri- fluoropro- pilmetil- siloxano)	Hexadeca no	Poli(fe- nilmetil siloxano) de Dow Corning	Prepolí- mero de cau- cho de si- licona Syl- gard 51 de Dow Corning	Escualane (prepolí- mero de isopreno)	Aceite de linaza crudo	Poliesti- reno (gra- do de po- limeriza- ción = 2,9)
Procedimiento de Revestimiento ^d	A	A	A	C	A	A	B
Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación (Aire)	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-4}$
Factor de Separación ^e de la Membrana Porosa de Separación (O_2/N_2)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Factor de Separación ^e de la Membrana de Componentes Múltiples (O_2/N_2)	4,1	4,0	4,4	4,0	4,1	4,5	4,8

TABLA II (continuación)

Permeabilidades^a de O₂ a partir de aire alimentado a través de la membrana de componentes múltiples utilizando membranas porosas de separación a base de polisulfona^b y revestimientos líquidos

Ejemplo No.	4	5	6	7	8	9	10
	Poli(tri- fluoropro- pilmetil- siloxano)	Hexadeca	Poli(fe- nilmetil siloxano) de Dow Corning	Prepolí- mo de cau- cho de si- licona Syl gard 51 de Dow Corning	Escualane (prepoli- mero de isopreno)	Aceite de linaza crudo	Poliesti- reno (gra- do de poli- merización = 2,9)
	9,4x10 ⁻⁶	6,5x10 ⁻⁶	4,9x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁵	6,1x10 ⁻⁶	7,0x10 ⁻⁶	2,5x10 ⁻⁶

Permeabilidad^a
de la Membrana
de Componentes
Múltiples
(O₂)

(a) Como en la Tabla I.- (b) Polisulfona, Union Carbide, P-3500, y a menos que se indique otra cosa, la polisulfona en los ejemplos siguientes es P-3500. - (c) Todos los revestimientos son líquidos cuando se aplican y no se curan, polimerizan o reticulan además después del revesti- miento.- (d) Como en la Tabla I.- (e) Como en la Tabla I.- (f) La medición de los factores de separación a través de los líquidos se dificulta, pero se cree que los factores de separación intrínsecos determinados de los materiales de revestimiento están por debajo de aproximadamente 2,5 para O₂/N₂. En el ejemplo 5, el factor de separación del revestimiento líquido se midió co- mo aproximadamente 2. En todos los otros ejemplos, los materiales similares, cuando se polime- rizan o en forma de líquidos, se informan en la bibliografía como teniendo factores de separa- ción intrínsecos determinados que varían de 2,0 a 2,4.- (g) El factor de separación intrínseco determinado para O₂/N₂ para la polisulfona es de aproximadamente 6,0, según se mide en pelícu- las no porosas, compactas.

1

EJEMPLOS 11-15

5

10

15

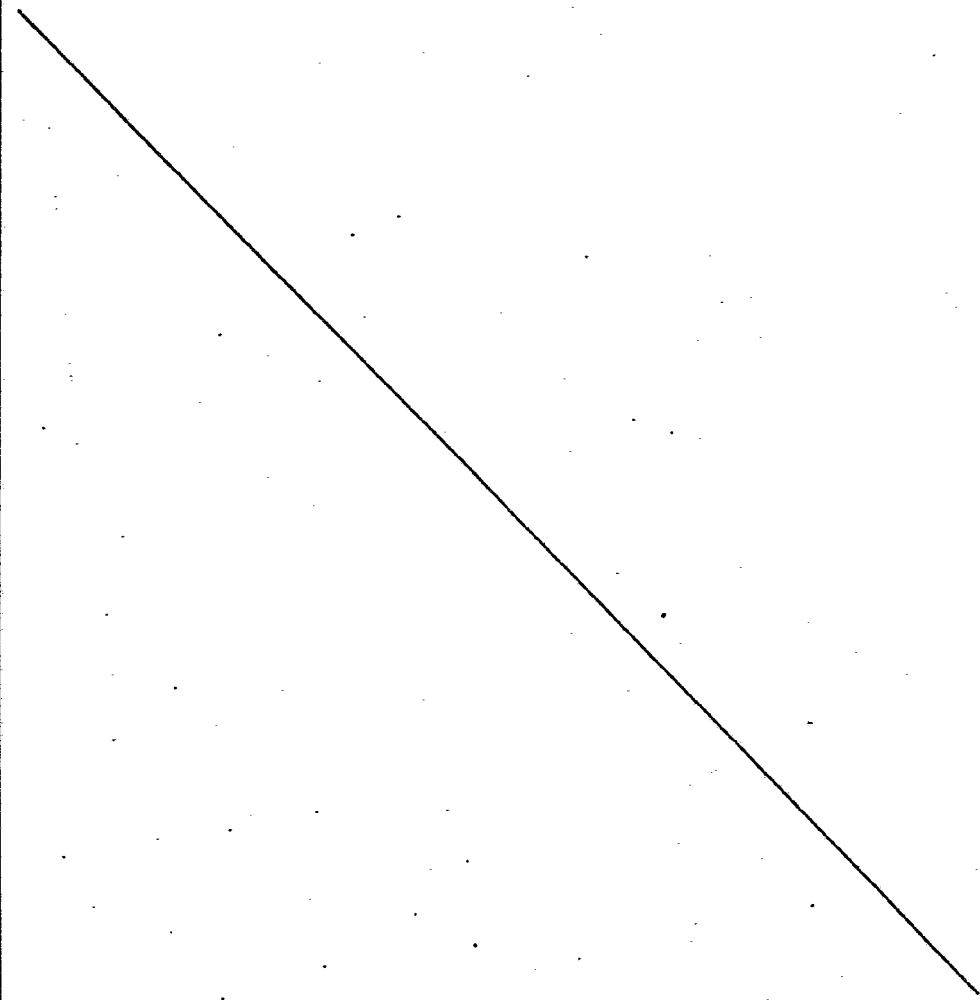
20

25

30

13127

Los ejemplos 11 a 15 ilustran diversos revestimientos que son aplicados ya sea a las membranas porosas de separación como líquidos y hechos reaccionar en su sitio para convertirse en revestimientos polímeros sólidos (post-vulcanizados) o bien se aplican como polímeros normalmente sólidos disueltos en un solvente. Los resultados se refieren en la Tabla III. En los ejemplos, se enriquece oxígeno de una alimentación de aire por medio de la membrana de componentes múltiples, y se utiliza una variedad de membranas porosas de separación a base de fibras huecas de polisulfona tratada.



30 25 20 15 10 5 1

TABLA III

Permeabilidades de O₂ a partir de alimentación de aire, a través de membranas de componentes múltiples que utilizan membranas porosas de separación a base de polisulfona y revestimientos polimerizados

Ejemplo No.	11	12	13	14	15
Revestimiento	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 185 de Dow Corning	Poli(cis-1,4-isopreno)	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning
Procedimiento de Revestimiento	E	E	D	F	F
Factor de Separación Intrínseco Determinado en el Material de Revestimiento	2,3	2,3	2,5-2,7	2,3	2,3
Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación (Aire)	1,8x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁴	6,2x10 ⁻⁴	2,1x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁵
Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación (O ₂ sobre N ₂)	1,0	1,0	1,0	1,0	aproximadamente 1

13127

30

25

20

15

10

5

1

TABLA III (continuación)

Permeabilidades de O₂ a partir de alimentación de aire, a través de membranas de componentes múltiples que utilizan membranas porosas de separación a base de polisulfonab y revestimiento polimerizados

Ejemplo No.	11	12	13	14	15
Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 185 de Dow Corning	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Poli(cis-1,4-isopreno)	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona postvulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂ sobre N ₂)	4,8	3,4	4,6	5,9	5,4
Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂)	1,2x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁶	8,9x10 ⁻⁶	9,7x10 ⁻⁶

- (a) Como en la Tabla I.
- (b) Como en la Tabla II.
- (c) Como la nota de pie d en la Tabla I.
- (d) Como la nota de pie e en la Tabla I.
- (e) Como la nota de pie g en la Tabla II.

EJEMPLOS 16-18

Los ejemplos 16, 17 y 18 muestran que las membranas de componentes múltiples que utilizan membranas porosas de separación a base de fibras huecas, de polisulfona, pueden también separar efectivamente H_2 de mezclas de CO/H_2 , de conformidad con la invención. El factor de separación de la membrana porosa de separación no fue medido antes del revestimiento para los ejemplos 16 y 18, pero numerosos experimentos con membranas porosas de separación similares indican que puede esperarse que los factores de separación se encuentren entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 2,5. Esta suposición se verifica en el ejemplo 17, en donde el factor de separación de la membrana porosa de separación para H_2 sobre CO se midió como 1,3. Estas membranas porosas de separación exhiben así alguna separación entre H_2 y CO debido a la difusión de Knudsen. Estos ejemplos ilustran el uso de diferentes revestimientos, procedimientos de revestimiento, permeabilidades y factores de separación de las membranas de separación de componentes múltiples y porosas en el suministro de componentes múltiples de la invención. Los ejemplos 14 y 17 y los ejemplos 15 y 18 se realizan con la misma membrana de componentes múltiples y la comparación de estos ejemplos muestra que el uso de una membrana de componentes múltiples para una separación o con una mezcla de gases no evitará que la última funcione con otro juego de gases. Los ejemplos se refieren en la Tabla IV.

TABLA IV

Permeabilidades de H_2 de mezclas de CO/H_2 a través de membranas de compo-
nentes múltiples utilizando membranas porosas de separación de polisulfona

Ejemplo No.	16	17	18
Revestimiento	poli(cis-1,4-isopreno)	Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning
Procedimiento de Revestimiento ^c	D	F	F
Factor de Separación Intrínseco Determinado en el Material de Revestimiento ^d (H_2/CO)	3,5	1,9	1,9
Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^e (H_2)	-	9×10^{-5}	-
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^e (H_2/CO)	15,4	30,2	31
Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^e (H_2)	$3,4 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$

(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

Como en la Tabla I.
Como en la Tabla II.

Como la nota de pie d en la Tabla I.
Como la nota de pie e en la Tabla I.

La polisulfona tiene un factor de separación intrínseco determinado de aproximadamente 40 para H_2 sobre CO , cuando se mide como una película compacta, continua.

1

EJEMPLOS 19-21

Los ejemplos 19, 20 y 21 (Tabla V) muestran propiedades de permeación en las membranas de componentes múltiples compuestas de diversos materiales de revestimiento, sobre membranas de separación, porosas, de fibras huecas de copoli(estireno-acrilonitrilo) para separación de aire y CO/H₂. En cada ejemplo, la membrana de componentes múltiples tiene un factor de separación mayor que cada uno de los del revestimiento y la membrana porosa de separación solos.

El ejemplo 21 demuestra una membrana porosa de separación que exhibe un factor de separación para H₂ sobre CO de 15. antes de aplicar el revestimiento, es decir, hay relativamente pocos poros en la membrana porosa de separación y el diámetro promedio de poro puede ser pequeño. Una comparación de los ejemplos 20 y 21 muestra que la membrana de componentes múltiples del ejemplo 20 tiene una mayor velocidad de permeación y un mayor factor de separación que la membrana porosa de separación del ejemplo 21, aunque esa membrana tenga un mayor factor de separación que la membrana porosa de separación del ejemplo 20. Así pues, las membranas de componentes múltiples de conformidad con la invención pueden tener una velocidad de permeación superior a la de una membrana de igual o mayor factor de separación que consiste esencialmente del material de la membrana porosa de separación.

25

30

30 25 20 15 10 5 1

TABLA V

Permeabilidad de H₂ a partir de mezclas de CO/H₂ y O₂ de aire a través de membranas de componentes múltiples que emplean membranas porosas de separación de copoli(estireno-acrilonitrilo)

Ejemplo No.	19	20	21
Revestimiento	Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Poli(dimetilsiloxano) Dow Corning 200- -viscosidad = 100 cps	Poli(dimetilsiloxano) Dow Corning 200- visdad = 100 cps
Procedimiento de Revestimiento	F	B	B
Alimentación de gas	Aire	H ₂ /CO	H ₂ /CO
Gas Enriquecido (permeado)	O ₂	H ₂	H ₂
Factor de separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento (O ₂ /N ₂ ó H ₂ /CO)	2,3	1,9	1,9
Permeabilidad de la membrana Porosa de Separación (Aire o H ₂)	6,5x10 ⁻⁶	6,5x10 ⁻⁵	5,6x10 ⁻⁶
Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación (O ₂ /N ₂ ó H ₂ /CO)	1,0	3,9	15
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂ /N ₂ ó H ₂ /CO)	3,8	25	45

13127 30 25 20 15 10 5 1

TABLA V (continuación)

Ejemplo No.	19	20	21
Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂ ó H ₂)	3,4x10 ⁻⁶	6,2x10 ⁻⁶	2,3x10 ⁻⁶
Factor de Separación Intrinseca Determinado del Material de Membrana Poroosa de Separación	7,0	80	80
Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning			
Poli(dimetilsiloxano)	Poli(dimetilsiloxano)	Poli(dimetilsiloxano)	Poli(dimetilsiloxano)
Dow Corning	Dow Corning	Dow Corning	Dow Corning
viscosidad = 100 cps	viscosidad = 100 cps	viscosidad = 100 cps	viscosidad = 100 cps

- (a) Como en la Tabla I.
 (b) Como en la nota de pie d en la Tabla I.
 (c) Como en la nota de pie e en la Tabla I.
 (d) El factor de separación intrínseco determinado del sustrato es el factor de separación exhibido por una película compacta, continua, constituida del material.
 (e) Copolímeros de 33% de acrilonitrilo-67% de estireno, ejemplos 20 y 21 de mayor peso molecular que en el ejemplo 19, todos hilados en forma de fibras huecas de una masa de 27,5% de sólidos en dimetilformamida, a un coagulante de agua a 0-10°C.

1

EJEMPLO 22

Se utilizó una corriente de gas de cinco componen-
tes como alimentación a una membrana de componentes múlti-
ples de los ejemplos 15 y 18. La corriente de alimentación
está constituida de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido
de carbono, nitrógeno y metano con cantidades de agua
y metanol hasta valores de saturación. La corriente de ali-
mentación, a una presión de 4,5 kg/cm² y a una temperatura
de 40°C, se introduce al lado de cubierta de la membrana
de componentes múltiples. La presión en la perforación es
de una atmósfera. Se observan las siguientes permeabilida-
des de gas y factores de separación relativos al hidrógeno:

	Permeabilidad* para:	Factor de Separación de H ₂ sobre
15	H ₂ (8,5x10 ⁻⁵)	---
	CO ₂ (3,7x10 ⁻⁵)	CO ₂ 2,3
	CO (0,27x10 ⁻⁵)	CO 31,0
	N ₂ (0,68x10 ⁻⁵)	N ₂ 12,4
	CH ₄ (0,23x10 ⁻⁵)	CH ₄ 36,9

20

* en cm³ (TPN)/cm²-seg-cm/Hg.

25

30

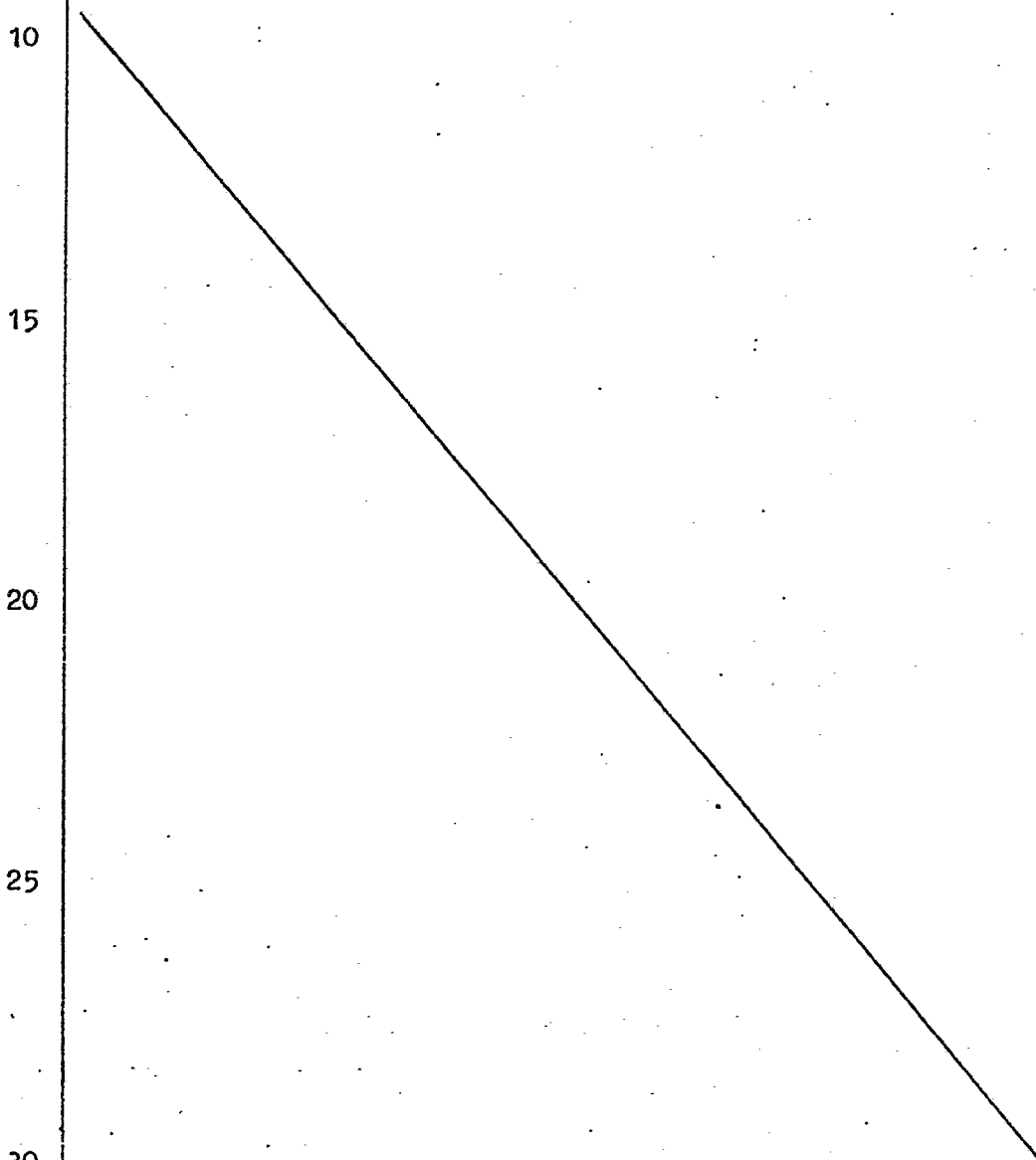
En este ejemplo, es evidente que la separación de
hidrógeno de mezclas gaseosas que contienen por lo menos
uno de CO, N₂ y CH₄, puede efectuarse fácilmente. La presen-
cia de uno o más gases adicionales en la mezcla gaseosa, ta-
les como vapor de agua saturado y vapor de metanol, no impi-
de aparentemente que la membrana de componentes múltiples
efectúe la separación. Es también evidente que otros diver-
sos gases en la mezcla pueden separarse entre sí, v.gr., el
factor de separación para CO₂ sobre CO sería el de las rela-

1 ciones de permeabilidades, es decir, aproximadamente 14. El
ejemplo 22 ilustra también el efecto de la membrana porosa
de separación para proporcionar velocidades de permeación
relativas a través de la membrana de componentes múltiples.
5 De tal manera, el material de revestimiento (Sylgard 184)
exhibe un factor de separación intrínseco determinado de
aproximadamente 0,3 a 0,4 para H_2 sobre CO_2 (es decir, CO_2
es más rápido que H_2), y todavía la membrana de componentes
múltiples exhibe un factor de separación de 2,3 para H_2 so-
10 bre CO_2 . Este valor es esencialmente igual, dentro del error
experimental, al factor de separación intrínseco determina-
do de la polisulfona para H_2 sobre CO_2 .

EJEMPLO 23

15 El ejemplo 23 (Tabla VI) muestra las permeabili-
dades (P/λ) para un número de gases a través de una membra-
na de componentes múltiples utilizando una membrana porosa
de separación, de polisulfona, de fibras huecas. El ejemplo
23 muestra los mismos valores para los mismos gases a tra-
20 vés de una película compacta, continua del material de poli-
sulfona. La relación de dos valores cualesquiera de P ó
 P/λ define un factor de separación aproximado para aquellos
gases a través de la película compacta o la membrana de
componentes múltiples, respectivamente. El ejemplo ilustra
25 una tendencia clara a que las permeabilidades para la membra-
na de componentes múltiples varíen generalmente de gas a gas
en el mismo orden que aquellas para la película compacta de
polisulfona. Esta tendencia indica que el material de la
membrana porosa de separación está proporcionando una por-
30 ción importante de la separación exhibida por la membrana de

1 componentes múltiples. Este ejemplo muestra también que una
membrana de componentes múltiples puede ser usada para se-
parar cualquier número de gases entre sí. Por ejemplo, de
la tabla se ve que podría separarse fácilmente NH_3 de H_2 ó
5 N_2 , He de CH_4 , N_2O de N_2 , O_2 de N_2 , ó H_2S de CH_4 , usando
estas membranas de componentes múltiples. La ventaja de las
altas velocidades de permeación en las membranas de compo-
nentes múltiples es indicada por los datos representados en
la Tabla VI.



30 25 20 15 10 5 1

TABLA VI

Permeabilidades^a de gases fijados a través de una membrana de componentes múltiples utilizando una membrana porosa de separación^b de polisulfona y una película compacta de polisulfona^c

Ejemplo 23

<u>Gas</u>	<u>Membrana de Componentes Múltiples^b P/1(x 106)a</u>	<u>Película Compacta, Continua de polisulfona^c P(x 1011)a</u>
NH ₃	210	530
H ₂	55	130 *
He	55	50
N ₂ O	45	82
CO ₂	38	69
H ₂ S	31	31
O ₂	8,3	11
Ar	3,3	4,5
CH ₄	2,3	2,5
CO	2,4	3,2
N ₂	1,4	1,8
C ₂ H ₄	1,7	2,2

TABLA VI (continuación)

- (a) Las permeabilidades para la membrana de componentes múltiples son los valores de P/λ y tienen unidades descritas en la nota de pie (a) en la Tabla I. Las permeabilidades para la película de polisulfona son los valores de P , ya que λ ó el espesor de la película compacta se mide fácilmente. Las unidades de P son $\text{TPN-cm/cm}^2\text{-seg-cmHg}$.
- (b) La membrana de componentes múltiples en este ejemplo está constituida de un caucho de sílica post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow, aplicado como revestimiento sobre una membrana porosa de separación de polisulfona, tal como en el ejemplo 15, usando el procedimiento de revestimiento F en la Tabla XVI.
- (c) Como la nota de pie (b) en la Tabla II.
- * Se empleó una película compacta para la determinación de la permeabilidad de H_2 , diferente de la usada para la determinación de las permeabilidades de los otros gases.

1 EJEMPLOS COMPARATIVOS 24 a 26

(No de conformidad con la invención)

5 En los ejemplos 24 a 26 se refieren en la Tabla VII e ilustran que no todas las membranas mixtas caerán dentro del alcance de la invención, es decir, proporcionan una membrana de componentes múltiples que exhibe un factor de separación significativamente mayor que el factor de separación intrínseco determinado del material de revestimiento, aunque están constituidas de membranas porosas de separación y materiales de revestimiento, cada uno de los cuales puede emplearse con otros materiales de revestimiento o membranas porosas de separación para proporcionar membranas de componentes múltiples de conformidad con esta invención.

15 El ejemplo 24 proporciona una membrana de componentes múltiples que tiene un revestimiento de caucho de silicona pre-vulcanizado sobre una membrana porosa de separación, de polisulfona. Ya que el caucho de silicona pre-vulcanizado puede tener dimensiones moleculares demasiado grandes para esperarse que ocluya a los poros de conformidad con el modelo, v.gr., las moléculas pueden únicamente unir en puente los poros, el revestimiento no alterará la resistencia de los poros al flujo de gas. En el ejemplo 24, el compuesto de revestimiento es un polímero pre-vulcanizado con la misma estructura de base polímera esencial que el Sylgard 184 ilustrado, por ejemplo, en los ejemplos 11, 14 y 15 en la Tabla III. Sin embargo, el caucho de silicona pre-vulcanizado tiene un peso molecular y tamaño mucho mayores debido a la pre-vulcanización, que el Sylgard 184,

1 -y por tanto, evidentemente, no puede llenar los poros, y
consecuentemente la membrana mixta exhibe un factor de se-
paración igual (dentro del error experimental) al del mate-
rial de revestimiento.

5 El ejemplo 25 ilustra una membrana de componentes
múltiples en donde se usa Sylgard 184 como material de re-
vestimiento y se usa una membrana de separación porosa de
poliacrilonitrilo. El poliacrilonitrilo exhibe una permea-
bilidad muy baja para los gases cuando está en forma no po-
10 rosa, continua. Haciendo referencia al modelo, dicha membra-
na de separación porosa tendrá una resistencia muy elevada
al flujo a través de sus porciones sólidas, de manera que
cuando se pone en contacto de oclusión con la misma un ma-
terial de revestimiento de alta permeabilidad, tal como
15 Sylgard 184, el flujo de gas tiene lugar predominantemente
a través del revestimiento y los poros taponados, y de tal
manera la membrana de componentes múltiples exhibe un fac-
tor de separación que es igual al de la membrana de reves-
timiento o menor que el mismo.

20 Una membrana de componentes múltiples que se ilus-
tra en el ejemplo 26 exhibe un factor de separación que es
menor que el factor de separación intrínseco determinado
del material de revestimiento. Esta situación es similar
a la del ejemplo 24 porque el poli(vinilbutiral) usado co-
25 mo material de revestimiento tiene un peso molecular eleva-
do. Además, no humedece la polisulfona tanto como muchas
siliconas y otros revestimientos preferidos. Además, el po-
li(vinilbutiral) tiene una permeabilidad relativamente ba-
ja. La observación de que el factor de separación exhibido
30 por la membrana de componentes múltiples es menor que el

1 -esperado del material de revestimiento, sugiere imperfecciones en el revestimiento mismo.

TABLA VII

(No de conformidad con la invención)

EJEMPLO 24

Revestimiento Caucho de silicona pre-vulcanizado
General Electric 4164

Membrana Porosa Polisulfona P-3500 Union Carbide
de Fibras Huecas

10	Alimentación de Gas	Aire	
	Gas Enriquecido (permeado)	O ₂	
	Procedimiento de Revestimiento ^a	E	
15	Factor de Separación Intrínseco Determinado para el Material de Revestimiento ^b	O ₂ sobre N ₂	1,7
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^c	Para Aire	1,8 x 10 ⁻⁴
	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación ^b	O ₂ sobre N ₂	1,0
20	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	O ₂ sobre N ₂	1,61
	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^c	para O ₂	4,1 x 10 ⁻⁵

25

30

1

EJEMPLO 25

Revestimiento Caucho de silicona post-vulcanizado
Sylgard 184 de Dow Corning

Membrana Porosa
de Fibras Huecas Poliacrilonitrilo

5

Alimentación de Gas Aire

Gas Enriquecido (permeado) O₂

Procedimiento de
 Revestimiento^a F

10

Factor de Separación
 Intrínseco. Determina
 do para el material
 de Revestimiento^b O₂ sobre N₂ 2,3

Permeabilidad de la
 Membrana Porosa de
 Separación^c para Aire 2 x 10⁻³

15

Factor de Separación
 de la Membrana Porosa
 de Separación^b O₂ sobre N₂ 1,0

Factor de Separación
 de la Membrana de
 Componentes Múltiples^b O₂ sobre N₂ 1,9

Permeabilidad de la
 Membrana de Componen-
 tes Múltiples^c para O₂ 1,7 x 10⁻⁵

20

EJEMPLO 26

Revestimiento Poli-(vinilbutiral)

Membrana Porosa
de Fibras Huecas Polisulfona P-3500-Union Carbide

25

Alimentación de Gas Aire

Gas Enriquecido (permeado) O₂

Procedimiento de
 Revestimiento^a G

Factor de Separación
 Intrínseco Determina
 do para el Material
 de Revestimiento^b O₂ sobre N₂ 4,7

30

13127

1 EJEMPLO 26 (continuación)

<u>Revestimiento</u>	<u>Poli-(vinilbutiral)</u>	
Membrana Porosa de Fibras Huecas	Polisulfona P-3500-Union Carbide	

5	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^c	Para Aire	1,8 x 10 ⁻⁴
	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación ^d	O ₂ sobre N ₂	1,0
10	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	O ₂ sobre N ₂	4,0
	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^c	para O ₂	1,4 x 10 ⁻⁶

- 15
- (a) Como la nota de pie (d) en la Tabla I.
 - (b) Como la nota de pie (e) en la Tabla I.
 - (c) Como la nota de pie (a) en la Tabla I.

EJEMPLOS 27 a 34

Los ejemplos 27 a 34 se refieren en la Tabla VIII e ilustran una serie de tratamientos de post-hilado de las membranas porosas de separación y la forma en la que estos tratamientos afectan las propiedades de separación de las membranas de componentes múltiples hechas de tales membranas porosas de separación post-tratadas. En la Tabla VIII, el material de revestimiento y el método de aplicación son esencialmente iguales con el fin de hacer hincapié en que los cambios en la velocidad de permeación y el factor de separación de las membranas de componentes múltiples (tanto para aire como para CO/H₂ como mezclas gaseosas de alimentación) se deben evidentemente a cambios en las regiones relativamente densas de la membrana porosa de separación. Se cree que los tratamientos afectan el área de sec-

1 ción transversal de poros disponible (A_3) con respecto al
área de superficie total ($A_2 + A_3$) de la membrana porosa de
separación. Una disminución en A_3 con respecto al área de
superficie total causará un incremento en la resistencia
5 relativa al flujo a través de los poros en las membranas
porosas de separación y de componentes múltiples. De tal
manera, a su vez, forzará el flujo de más gas permeado a
través del material de membrana porosa de separación, y el
factor de separación exhibido por la membrana de componen-
10 tes múltiples se acercará más al factor de separación in-
trínseco del material de la membrana porosa de separación.

En todos los ejemplos en la Tabla VIII, la membra-
na porosa de separación utilizada es una membrana porosa,
de fibras huecas, de polisulfona (Union Carbide, P-3500) de
15 la misma bobina, que se hiló bajo fusión de una masa de 25%
de sólidos en solvente de dimetilformamida, en un coagulan-
te de agua hasta aproximadamente 3°C a través de una boqui-
lla de tubo-en-orificio a través de la cual se inyectó agua
a la perforación, y la fibra se recogió a una velocidad de
20 21,4 mpm. La membrana porosa de separación usada en cada
ejemplo se almacena en agua desionizada a temperatura ambien-
te, después del hilado hasta que se aplica el procedimiento
de post-tratamiento.

25 TABLA VIII

EJEMPLOS 27 a 34

Post-tratamiento de Membrana de Fibra Hueca

Las membranas de componentes múltiples de los
ejemplos 27 a 34 utilizan un revestimiento de caucho de si-
30 licona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning, siguien

1 do el procedimiento de revestimiento F como en la Tabla XVI. El post-tratamiento se realizó sobre la membrana de fibras huecas después del hilado pero antes de que se aplicara el revestimiento.

5

EJEMPLO 27

	Post-tratamiento	Evaporación de aire del agua	
	Alimentación de Gas	Aire	
	Gas Enriquecido (permeado)	O ₂	
10	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	para O ₂	1,5 x 10 ⁻⁵
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	O ₂ sobre N ₂	4,7
15	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	para aire	3,7 x 10 ⁻⁴
	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^b	O ₂ sobre N ₂	1,0

20

EJEMPLO 28

	Post-tratamiento	Evaporación de aire del agua	
	Alimentación de Gas	CO, H ₂	
	Gas Enriquecido (permeado)	H ₂	
25	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	para H ₂	7,6 x 10 ⁻⁵
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	H ₂ sobre CO	23,1
30	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	para H ₂	~ 2,0 x 10 ⁻⁴

1 Factor de Separación
de la Membrana Porosa
de Separación post-
tratada^b

H₂ sobre CO ~ 2,6

EJEMPLO 29

5 Post-tratamiento

Evaporación de aire del agua;
seguida por exposición a vapor
de acetona a 25°C con vacío;
seguida por inmersión alterna-
da en agua y en metanol con va-
cío en la perforación (3 ciclos);
seguida por inmersión alternada
en agua y alcohol isopropílico
(2 ciclos).

10 Alimentación de Gas

Aire

Gas Enriquecido (permeado) O₂

Permeabilidad de la
Membrana de Componen-
tes Múltiples^a

Para O₂ 7,7 x 10⁻⁶

15 Factor de Separación
de la Membrana de
Componentes Múltiples^b

O₂ sobre N₂ 5,3

Permeabilidad de la
Membrana Porosa de
Separación post-tra-
tada^a

Para O₂ 3,5 x 10⁻⁵

20 Factor de Separación
de la Membrana Porosa
de Separación post-
tratada^b

O₂ sobre N₂ 1,0

EJEMPLO 30

25 Post-tratamiento

Evaporación de aire del agua;
seguida por exposición a vapor
de acetona de 25°C con vacío;
seguida por inmersión alternada
en agua y metanol con vacío en
la perforación (3 ciclos); se-
guida por inmersión alternada
en agua y alcohol isopropílico
(2 ciclos).

Alimentación de Gas

CO,
H₂

30 Gas Enriquecido (permeado) H₂

13127

1	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	Para H ₂	4,5 x 10 ⁻⁵
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	H ₂ sobre CO	30,4
5	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	Para H ₂	1,5 x 10 ⁻⁴
	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^b	H ₂ sobre CO	5,1
10	<u>EJEMPLO 31</u>		
	Post-tratamiento	Evaporación de aire del agua seguido por calentamiento en un horno de aire caliente a 80-95° durante aproximadamente 3 horas.	
15	Alimentación de Gas	Aire	
	Gas Enriquecido (permeado)	O ₂	
	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	Para O ₂	1,6 x 10 ⁻⁵
20	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	O ₂ sobre N ₂	5,0
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	Para aire	3,7 x 10 ⁻⁴
25	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^b	O ₂ sobre N ₂	1,0
	<u>EJEMPLO 32</u>		
	Post-tratamiento	Evaporación de aire del agua seguida por calentamiento en un horno de aire caliente a 80-95° durante aproximadamente 3 horas.	
30			

1	Alimentación de Gas	CO, H ₂	
	Gas Enriquecido (permeado)	H ₂	
5	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	Para H ₂	9,8 x 10 ⁻⁵
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	H ₂ sobre CO	23
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	Para H ₂	~ 2,5 x 10 ⁻⁴
10	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^b	H ₂ sobre CO	~ 1,3
<u>EJEMPLO 33</u>			
15	Post-tratamiento	Secado mediante intercambio de agua con alcohol isopropílico; seguido por intercambio de alcohol isopropílico con pentano; seguido por evaporación al aire del pentano	
	Alimentación de Gas	Aire	
	Gas Enriquecido (permeado)	O ₂	
20	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	Para O ₂	2,0 x 10 ⁻⁵
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	O ₂ sobre N ₂	4,2
25	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	Para aire	1,5 x 10 ⁻³
	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^b	O ₂ sobre N ₂	1,0

1 EJEMPLO 34

5	Post-tratamiento	Secado por intercambio de agua con alcohol isopropílico; seguido por intercambio de alcohol isopropílico con pentano; seguido por evaporación al aire del pentano.	
	Alimentación de Gas	CO, H ₂	
	Gas Enriquecido (permeado)	H ₂	
10	Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples ^a	Para H ₂	1,2 x 10 ⁻⁴
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b	H ₂ sobre CO	15,9
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^a	Para H ₂	~ 2,5 x 10 ⁻⁴
15	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación post-tratada ^b	H ₂ sobre CO	~ 1,3

(a) Como la nota de pie (a) en la Tabla I.

(b) Como la nota de pie (e) en la Tabla I.

20

EJEMPLOS 35-39

Los ejemplos 35 a 39 referidos en la Tabla IX ilustran el efecto que tienen los aditivos en el material de revestimiento sobre el factor de separación de una membrana de componentes múltiples para corrientes de alimentación de mezclas de dos gases (aire y CO/H₂). Estos aditivos se incorporan en el material de revestimiento en pequeñas cantidades antes de que se aplique el revestimiento a la membrana porosa de separación. Tales aditivos pueden

25

30

cambiar las propiedades de separación de las membranas de

1 componentes múltiples, por ejemplo, cambiando las propieda-
des de humectación del material de revestimiento y afectan-
do con ello su capacidad para estar en contacto de oclusión
con la membrana porosa de separación. Si el aditivo mejora
5 el contacto de oclusión, el factor de separación de una
membrana de componentes múltiples con dicho aditivo, se es-
pera que sea más próximo al factor de separación intrínseco
del material de membrana porosa de separación que el factor
de separación de una membrana de componentes múltiples si-
10 milar, sin dicho aditivo.

Las fibras huecas de la membrana porosa de sepa-
ración utilizadas en los ejemplos 35 a 39 fueron todas de
la misma bobina y se hicieron de polisulfona (P-3500) en
una forma altamente porosa (véase nota de pie de página), por hi-
15 lado de conformidad con el mismo procedimiento que las fi-
bras huecas de los ejemplos 27-34. El factor de separación
intrínseco determinado de la polisulfona para O_2 sobre N_2
de una alimentación de aire, es de aproximadamente 6,0 y
para H_2 sobre CO de una mezcla de CO/H_2 es de aproximadamen-
20 te 40.

25

30

13127

TABLA IX

Efectos de los aditivos en el material de revestimiento sobre el factor de separación de la membrana de componentes múltiples

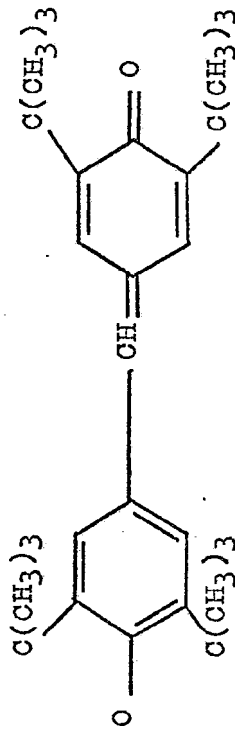
Ejemplo No.	35	36	37	38e	39e
Revestimiento	poli(dimetil-siloxano) Dow Corning 200	poli(dimetil-siloxano) Dow Corning 200	poli(dimetil-siloxano) Dow Corning 200	Caucho de silicóna prevulcanizado RTV 3144 de Dow Corning	Caucho de silicóna prevulcanizado RTV 3144 de Dow Corning
Aditivo para el material de revestimiento	-	0,2% del radical galvinoxid	0,4% de fenantreno	-	4,3% del agente de curado Sylgard 184 de Dow Corning (prepolímero de silicóna)
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples (O ₂ sobre N ₂)	3,0 a 3,3	4,9	4,8	3,9	4,5
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples (H ₂ sobre CO)	3,8	16,5	10,7	14,6	20,5

(a) Todas las membranas de componentes múltiples en los ejemplos 35-39 están constituidas por membranas de separación de polisulfona (Union Carbide, 3500) y son altamente porosas antes de aplicar el revestimiento.

1
5
10
15
20
25
30

TABLA IX (continuación)

- (b) Todos los porcentajes están en peso.
 (c) Como la nota de pie (e) en la Tabla I.
 (d) El radical galvinoxil obtenido de Aldrich Chemical. La estructura se indica a continuación:



- (e) Ambas composiciones de caucho de silicona tienen factores de separación intrínsecos determinados de 2,3 para O_2 y N_2 y 1,1 para H_2 sobre CO .

1 EJEMPLOS 40-43

Los ejemplos 40 a 43 en la Tabla X ilustran membranas de componentes múltiples en las que las membranas porosas de separación se preparan bajo diferentes condiciones de hilado. Las membranas de componentes múltiples de los ejemplos 40 a 43 emplean un revestimiento de caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning (Procedimiento de Revestimiento F, Tabla XVI) sobre membranas de separación de polisulfona porosa (Union Carbide, P-3500).

10 Las membranas porosas de substratos de fibras huecas de polisulfona son hiladas en húmedo de las masas indicadas, en un coagulante de agua a la temperatura y velocidad de hilado indicadas, por medio de una hilera de fibras huecas que tiene un orificio para proporcionar inyección de coagulante en la perforación de la fibra a medida que se forma. El

15 intervalo de permeabilidades (O_2 y H_2) y los factores de separación de las membranas de componentes múltiples (O_2 sobre N_2 y H_2 sobre CO) exhibidos en los ejemplos 40 a 43 ya sea para alimentación de aire o alimentación de mezcla

20 de CO/H_2 pueden ser relativos a la variabilidad en resistencias relativas de los poros y material de las membranas porosas de separación al flujo de gas. Las condiciones bajo las cuales se hila el material de substrato poroso determinan en un alto grado las características de porosidad y el

25 espesor de separación efectivo que poseerá dicho substrato. Además, estas características pueden ser alteradas con los tratamientos de post-hilatura del substrato poroso (véanse ejemplos 27 a 34).

1

TABLA X

Condiciones de Hilado para Membranas Porosas de Separación de Fibras Huecas de Polisulfona P-3500

5

EJEMPLO 40

Disolvente	Dimetilformamida
Temperatura de Coagulación, °C	3°
Velocidad de Hilado, mpm	21,4 mpm
10 Concentración de la Masa-% en peso de polímero	25%
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, O ₂ sobre N ₂ ^b	4,5
15 Permeabilidad para O ₂ ^a	7,7 x 10 ⁻⁶
Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, H ₂ sobre CO ^b	16,7
Permeabilidad para H ₂ ^a	5,0 x 10 ⁻⁵
20 Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^a para aire	6 x 10 ⁻⁴

EJEMPLO 41

Disolvente	Dimetilformamida
25 Temperatura de Coagulación, °C	5°
Velocidad de Hilado, mpm	21,4 mpm
Concentración de la Masa-% en peso de polímero	25%

30

13127

1	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, O ₂ sobre N ₂ ^b	5,09
	Permeabilidad para O ₂ ^a	6,2 x 10 ⁻⁶
5	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, H ₂ sobre CO ^b	25
	Permeabilidad para H ₂ ^a	4,9 x 10 ⁻⁵
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^a para aire	9 x 10 ⁻⁴
10	<u>EJEMPLO 42</u>	
	Disolvente	Dimetilformamida
	Temperatura de Coagulación, °C	4°
15	Velocidad de Hirlado, mpm	33 mpm
	Concentración de la Masa-% en peso de polímero	28%
20	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, O ₂ sobre N ₂ ^b	5,9
	Permeabilidad para O ₂	8,0 x 10 ⁻⁶
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, H ₂ sobre CO ^b	30
25	Permeabilidad para H ₂ ^a	5,9 x 10 ⁻⁵
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^a para aire	2 x 10 ⁻⁴

1

EJEMPLO 43

	Disolvente	Dimetilformamida
	Temperatura de Coagulación, °C	5º
5	Velocidad de Hilitado, mpm	33 mpm
	Concentración de la Masa-% en peso de polímero	27%
10	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, O ₂ sobre N ₂ ^b	5,6
	Permeabilidad para O ₂	6,0 x 10 ⁻⁶
	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples, H ₂ sobre CO ^b	27
15	Permeabilidad ^a para H ₂	3,8 x 10 ⁻⁵
	Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación ^a para aire	4,5 x 10 ⁻⁴

(a) Como en la Tabla I.

20

(b) Como en la nota de pie (e) en la Tabla I.

EJEMPLOS 44-51

25

Los ejemplos 44 a 47 en la Tabla XI ilustran membranas de componentes múltiples en las que la membrana porosa de separación tiene la forma de una película anisótropa que comprende un copolímero de acrilonitrilo/estireno que tiene un factor de separación intrínseco determinado para H₂ sobre CO, de 76. Las películas han sido coladas a partir de disolventes que comprenden dimetilformamida y no disolventes como se indica en la Tabla, sobre una placa, desolvatados en aire durante 5 a 45 segundos, coagula-

30

13127

1 dos como se indica más adelante y después sumergidos en
 agua a 25°C para lavarse, separados y secados. Los ejemplos
 48 a 51 ilustran membranas de componentes múltiples en la
 forma de películas que son densas. Estos ejemplos ilustran
 5 membranas de componentes múltiples de conformidad con la
 invención que tienen forma de películas, y pueden incluir
 membranas porosas de separación que tienen revestimientos
 sobre ambas superficies.

TABLA XI

Membranas de Componentes Múltiples en forma de Película

EJEMPLO 44

	<u>Revestimiento</u>	Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning
15	Membrana Porosa de Separación	Copoli(acrilonitrilo/estireno) 32%/68% en peso ^c
	Alimentación de Gas	H ₂ , CO
	Procedimiento de Revestimiento ^a	B
20	Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento ^b , H ₂ sobre CO	1,9
	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación ^b , H ₂ sobre CO	13
25	Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples ^b , H ₂	34,8

1

EJEMPLO 45

<u>Revestimiento</u>	<u>Poli(dimetilsiloxano) Dow Corning 200</u>
Membrana Porosa de Separación	Copoli(acrilonitrilo/estireno) 32% /68% en peso ^d

5

Alimentación de Gas H₂,COProcedimiento de Revestimiento^a BFactor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b, H₂ sobre CO 1,9

10

Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^b, H₂ sobre CO 12,2Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples^b, H₂ sobre CO 23,8

15

EJEMPLO 46

<u>Revestimiento</u>	<u>Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning</u>
Membrana Porosa de Separación	Copoli(acrilonitrilo/estireno) 32% /68% en peso ^e

20

Alimentación de Gas H₂,COProcedimiento de Revestimiento^a BFactor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b, H₂ sobre CO 1,9

25

Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^b, H₂ sobre CO 4,0Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples^b, H₂ sobre CO 23,5

30

13127

<u>EJEMPLO 47</u>													
1	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><u>Revestimiento</u></td> <td style="width: 50%;">Polidimetilsiloxano Dow Corning 200</td> </tr> <tr> <td><u>Membrana Porosa de Separación</u></td> <td>Copoli(acrilonitrilo/estireno) 32%/68% en peso¹</td> </tr> </table>	<u>Revestimiento</u>	Polidimetilsiloxano Dow Corning 200	<u>Membrana Porosa de Separación</u>	Copoli(acrilonitrilo/estireno) 32%/68% en peso ¹								
<u>Revestimiento</u>	Polidimetilsiloxano Dow Corning 200												
<u>Membrana Porosa de Separación</u>	Copoli(acrilonitrilo/estireno) 32%/68% en peso ¹												
5	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Revestimiento</td> <td style="width: 50%;">Polidimetilsiloxano Dow Corning 200</td> </tr> </table>	Revestimiento	Polidimetilsiloxano Dow Corning 200										
Revestimiento	Polidimetilsiloxano Dow Corning 200												
	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Alimentación de Gas</td> <td style="width: 50%;">H₂CO</td> </tr> <tr> <td>Procedimiento de Revestimiento^a</td> <td>B</td> </tr> <tr> <td>Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b, H₂ sobre CO</td> <td>1,9</td> </tr> <tr> <td>Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^b, H₂ sobre CO</td> <td>3,4</td> </tr> <tr> <td>Membrana de Componentes Múltiples, Revestimiento sobre un lado, Factor de Separación^b, H₂ sobre CO</td> <td>7,6</td> </tr> <tr> <td>Membrana de Componentes Múltiples, Revestimiento sobre ambos lados, Factor de Separación^b, H₂ sobre CO</td> <td>34</td> </tr> </table>	Alimentación de Gas	H ₂ CO	Procedimiento de Revestimiento ^a	B	Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento ^b , H ₂ sobre CO	1,9	Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación ^b , H ₂ sobre CO	3,4	Membrana de Componentes Múltiples, Revestimiento sobre un lado, Factor de Separación ^b , H ₂ sobre CO	7,6	Membrana de Componentes Múltiples, Revestimiento sobre ambos lados, Factor de Separación ^b , H ₂ sobre CO	34
Alimentación de Gas	H ₂ CO												
Procedimiento de Revestimiento ^a	B												
Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento ^b , H ₂ sobre CO	1,9												
Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación ^b , H ₂ sobre CO	3,4												
Membrana de Componentes Múltiples, Revestimiento sobre un lado, Factor de Separación ^b , H ₂ sobre CO	7,6												
Membrana de Componentes Múltiples, Revestimiento sobre ambos lados, Factor de Separación ^b , H ₂ sobre CO	34												
10													
15													
20	<p>(a) Como se explicó en la Tabla XVI</p> <p>(b) Como la nota de pie (e) en la Tabla I.</p> <p>(c) Se coaguló en etilenglicol/agua 50/50 en volumen durante 30 minutos a 25°C</p> <p>(d) Se coaguló en alcohol isopropílico/agua 90/10 en volumen durante 30 minutos a 25°C.</p>												
25	<p>(e) Se coaguló en alcohol isopropílico/agua 10/90 en volumen durante 30 minutos, a 25°C</p> <p>(f) Se coaguló en agua a 25°C.</p>												
30													

1

EJEMPLO 48Revestimiento

Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning

Membrana Porosa de Separación Copoli(acrilonitrilo/estireno) 25%/75% en peso

5

Alimentación de Gas

Aire

Gas enriquecido (permeado)

O₂Procedimiento de Revestimiento^a

E

10

Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b,

2,3

Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^bO₂ sobre N₂

3,6

Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples^bO₂ sobre N₂

5,4

15

EJEMPLO 49Revestimiento

Polidimetilsiloxano
Dow Corning 200

Membrana Porosa de Separación Polimezcla de dos copolímeros de acrilonitrilo/estireno

20

Alimentación de Gas

Aire

Gas Enriquecido (permeado)

O₂Procedimiento de Revestimiento^a

A

25

Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b

2,3

Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^bO₂ sobre N₂

4,9

Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples^bO₂ sobre N₂

6,1

30

1 EJEMPLO 50

<u>Revestimiento</u>	<u>Polidimetilsiloxano</u> <u>Dow Corning 200</u>
Membrana Porosa de Separación	Copoly(acrilonitrilo/estireno) 32%/68% en peso, suspensión polimerizada

5

Alimentación de Gas Aire

Gas Enriquecido (permeado) O₂Procedimiento de Revestimiento^a A10 Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b 2,3Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^b O₂ sobre N₂ 1,015 Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples^b O₂ sobre N₂ 6,3EJEMPLO 51

<u>Revestimiento</u>	<u>Polidimetilsiloxano</u> <u>Dow Corning 200</u>
----------------------	--

Membrana Porosa de Separación	Copoly(acrilonitrilo/estireno) 32%/68% en peso, polimerizado en masa.
-------------------------------	---

20

Alimentación de Gas Aire

Gas Enriquecido (permeado) O₂Procedimiento de Revestimiento^a A25 Factor de Separación Intrínseco Determinado del Material de Revestimiento^b 2,3Factor de Separación de la Membrana Porosa de Separación^b O₂ sobre N₂ 3,630 Factor de Separación de la Membrana de Componentes Múltiples^b O₂ sobre N₂ 4,9

- 1 (a) Como se explicó en la Tabla XVI
(b) Como la nota de pie (e) en la Tabla I.

EJEMPLOS 52-57

5 Los ejemplos 52 a 57 ilustran varias membranas de componentes múltiples en forma de fibras huecas. Las fibras huecas porosas pueden producirse por hilado en húmedo como se describió generalmente anteriormente. La fibra de policarbonato de los ejemplos 52 y 53 fué hilada en húmedo de una masa de 27,5% en peso de policarbonato en N-metilpirrolidona a un coagulante de agua a 25°C, a una velocidad de 21,4 mpm. La fibra hueca de polisulfona del ejemplo 54 se hiló de una masa de 27,5% en peso de polisulfona (P-3500) en un disolvente mixto 80-20 de dimetilacetamida/acetona, a un coagulante de agua a 2°C, a una velocidad de 21,4 mpm. La fibra de copolímero de acrilonitrilo-estireno del ejemplo 55 se hiló de una masa de 27,5% en peso de copolímero en un disolvente mixto de 80/20 de dimetilformamida/formamida en un coagulante de agua a 3°C, a una velocidad de 21,4 mpm. La fibra de copolímero de acrilonitrilo-estireno de los ejemplos 56 y 57, se hiló de una masa de 25% en peso de copolímero en el mismo disolvente mixto que en el ejemplo 55, en un coagulante de agua a aproximadamente 20°C a una velocidad de 21,4 mpm. Los resultados de ensayo de las fibras huecas de componentes múltiples en la separación de la mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono, se establecen en la Tabla XII siguiente:

30

13127

TABLA XII

Ejemplo No.	52	53	54	55	56	57
	25	20	15	10	5	1
	Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Copolímero de blo que de α-metil-estireno/dimetilsiloxano Dow Corning X-4258	Copolímero de blo que de α-metil-estireno/dimetilsiloxano Dow Corning X-4258	Caucho de silicona post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning
	ning Policarbo-nato G.E. Lexan 151	Policarbo-nato G.E. Lexan 151	Polisulfona P-3500	Copolímero de acrilonitrilo/estireno 33/67 post-tratado en metanol, secado	Copolímero VHAN 44/56 de acrilonitrilo/estireno, post-tratado en metanol, secado	Copolímero VHAN 44/56 de acrilonitrilo/estireno, sin post-tratamiento
Alimentación de Gas	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CO
Procedimiento de Revestimiento	F	D	D	F	F	F
Factor de Separación Intrínseco	1,9	2,1	2,1	1,9	1,9	1,9
Determinado en el Material de Revestimiento, H ₂ sobre CO						
Factor de Separación de Membrana Porosa de Separación, H ₂ sobre CO	3,29	1,3	3,0	3,0	---	3,2

13127

30 25 20 15 10 5 1

TABLA XII (continuación)

Ejemplo No.	52	53	54	55	56	57
	Caucho de silicona post-vulcanizado Sylgard 184 de Dow Corning	Copolímero de bloque de α -metil estireno/dimetilsiloxano Dow Corning X-4258	Copolímero de α -metil estireno/dimetilsiloxano Dow Corning X-4258	Caucho de silicona post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de silicona post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning
	Copolímero de α -metil estireno/dimetilsiloxano Dow Corning X-4258	Polícarbonato G.E. Lexan 151	Polícarbonato G.E. Lexan 151	Copolímero de acrilonitrilo/estireno 33/67 post-tratado en metanol, secado	Copolímero de acrilonitrilo/estireno, post-tratado en metanol, secado	Copolímero de acrilonitrilo/estireno, sin post-tratamiento

Factor de Separación de Membrana de Componentes Múltiples, H₂ sobre CO 7,5 9,4 15,6 32 67,5 17

Permeabilidad de la Membrana de Componentes Múltiples para H₂ 4,41x10⁻⁵ 9,95x10⁻⁵ 6,7x10⁻⁵ 3,2x10⁻⁵ 1,9x10⁻⁵ 4,46x10⁻⁵

Permeabilidad de la Membrana Porosa de Separación para H₂ 2,58x10⁻⁴ 5,3x10⁻⁴ 4,8x10⁻⁴ 2,9x10⁻⁴ --- 3,4x10⁻⁴

1 EJEMPLO 58

Este ejemplo ilustra una membrana de componentes múltiples que tiene revestimientos múltiples para lograr un factor de separación deseado. Una membrana porosa de se-

5 paración, de fibras huecas, constituida de un copolímero de 63% de acrilonitrilo y 37% de estireno, se hiló en húme-

do de una solución de 27,5% en peso de copolímero en un di-

solvente mixto de 93/7 dimetilformamida/formamida en agua

de 2°C, a una velocidad de 21,4 mpm. Esta fibra se trató

10 primero por inmersión en metanol mientras se forzaba un va-

cío sobre la perforación, se secó y se repitieron el tra-

tamiento con metanol y el secado. La fibra de substrato

secada se revistió después mediante el procedimiento D con

15 poli(cis-isopreno) en pentano como disolvente, se curó du-

rante 30 minutos a 85°C y después se revistió con una diso-

lución al 10% de Sylgard 184 en pentano, mediante el proce-

dimiento F. El substrato revestido se revistió después con

la solución de poli(cis-isopreno), se secó y se revistió

nuevamente con la solución de Sylgard 184, y posteriormente

20 se curó 30 minutos a 90°C, 30 minutos a 100°C y finalmente

30 minutos a 105°C. Los resultados de ensayo de la membra-

na porosa no revestida y de componentes múltiples revesti-

da multiplemente, se establecen en la Tabla XIII.

25 TABLA XIII

Factor de separación intrínseco determinado en el material de revestimiento, H ₂ sobre CO.	Cis-Isopreno	3,5
	Sylgard 184	1,9
Factor de separación de la mem- brana porosa de separación, H ₂ sobre CO	5,09	

30

13127

1	Factor de separación de la membrana de componentes múltiples, H ₂ sobre CO.	82
	Permeabilidad de la membrana de componentes múltiples al H ₂ .	6,5 x 10 ⁻⁷
5	Permeabilidad de la membrana porosa de separación al H ₂ .	2,65 x 10 ⁻⁵
	Factor de separación intrínseco determinado, H ₂ sobre CO, del material de la membrana porosa de separación	320

EJEMPLOS 59 y 60

10 Los ejemplos 59 y 60 ilustran membranas de componentes múltiples que utilizan una membrana de separación porosa, de poli(óxido de xilileno) bromado, en forma de fibras huecas con un revestimiento. La fibra hueca se hiló en húmedo a partir de una masa de 30% en peso de polímero

15 en N-metilpirrolidona en un coagulante de agua a 85°C, a una velocidad de 14,8 mpm. En el ejemplo 59, el poli(óxido de xilileno) bromado en el que la bromación se realiza esencialmente sobre los grupos metilo, se reviste sin tratamiento de post-hilado. En el ejemplo 60, el poli(óxido de xilileno) bromado se trata posteriormente por empapamiento durante 20 horas en una solución de trimetilamina al 10% en

20 agua. El revestimiento en cada caso fué caucho de silicona Sylgard 184 de Dow Corning, aplicado mediante el procedimiento B (véase la Tabla XVI). Los resultados se estable-

25 cen en la Tabla XIV siguiente.

TABLA XIV

	59	60
	Caucho de Silicona Post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de Silicona Post-vulcanizado, Sylgard 184 de Dow Corning
	Poli(óxido de xilileno)bromado	Poli(óxido de xilileno) bromado Post-tratado con $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
10	Factor de separación intrínseco determinado en el material de revestimiento, H_2 sobre CO	1,9
	Factor de separación de la membrana porosa de separación, H_2 sobre CO .	1,48
15	Factor de separación de la membrana de componentes múltiples, H_2 sobre CO .	11,1
	Permeabilidad de la membrana de componentes múltiples al H_2	$9,58 \times 10^{-5}$
20	Permeabilidad de la membrana porosa de separación al H_2	$1,25 \times 10^{-3}$
	Factor de separación intrínseco determinado, H_2 sobre CO , para el Material de la membrana porosa de separación	15
25		34

EJEMPLO 61

Este ejemplo ilustra una membrana de componentes múltiples utilizando una membrana porosa de separación de poli(óxido de xilileno) bromado, modificado, diferente, en forma de fibras huecas. Las fibras huecas del poli(óxido de

1 xilileno) bromado del ejemplo 59 se post-trataron por empa
 pamiento durante aproximadamente 70 horas a 50°C en una so
 lución de 5% en peso de tiourea disuelta en 95/5 en volu-
 men de agua/metanol. Después de secado, la membrana de fi-
 5 bras huecas se revistió con una solución al 5% de Sylgard
 184 de Dow Corning, en pentano mediante el procedimiento F
 (véase Tabla XVI). El ensayo de la membrana porosa de sepa-
 ración de fibras huecas, post-tratada, y de la membrana de
 componentes múltiples revestida, dió los siguientes resul-
 10 tados:

	Factor de separación intrínseco determinado del material de re- vestimiento, H ₂ sobre CO.	1,9
	Factor de separación de la mem- brana porosa de separación, H ₂ sobre CO.	5,6
15	Factor de separación de la mem- brana de componentes múltiples, H ₂ sobre CO.	46,1
	Permeabilidad de la membrana de componentes múltiples a H ₂ .	$7,2 \times 10^{-6}$
	Permeabilidad de la membrana po- rosa de separación a H ₂ .	$3,9 \times 10^{-5}$
20	Factor de separación intrínseco determinado, H ₂ sobre CO, para el material de la membrana po- rosa de separación.	~150

EJEMPLOS 62 y 63

25 Estos ejemplos sirven para ilustrar la flexibili-
 dad de la invención en donde el revestimiento puede estar
 presente sobre el interior y tanto sobre la superficie in-
 terior como sobre la superficie exterior de una membrana
 porosa de separación, de fibras huecas. Ilustran también
 30 la invención en un procedimiento en el cual la corriente

1 gaseosa de alimentación se pone en contacto con la superfi-
 cie de la membrana de componentes múltiples opuesta al re-
 vestimiento. En el ejemplo 62, una membrana de separación
 de fibras huecas, de polisulfona porosa, se revistió sobre
 5 el interior con una solución al 3% de caucho de silicona
 post-vulcanizado Sylgard 184 en pentano, bombeando dicha
 solución lentamente a través de la perforación del substra-
 to de fibra hueca y permitiendo que la fibra se secara al
 aire. La permeabilidad se determinó mediante permeación de
 10 una mezcla H₂-CO desde el exterior a la perforación de la
 membrana compuesta resultante. En el ejemplo 63, la fibra
 revestida en la perforación, del ejemplo 62, se revistió
 además con la misma solución de Sylgard 184, mediante el
 procedimiento F. Los resultados del ensayo de estas membra-
 15 nas de componentes múltiples se establecen en la Tabla XV
 siguiente.

TABLA XV

	62	63
20	Caucho de Silico- na Post-vulcaniza do, Sylgard 184 de Dow Corning	Caucho de Silico- na Post-vulcaniza do, Sylgard 184 de Dow Corning
	Polisulfona ^(a) (revestida única- mente la perfora- ción)	Polisulfona ^(a) (revestidas la perforación y el exterior).
25	Factor de Separación intrínseco determina do del material de revestimiento, H ₂ so bre CO.	2,3
	Factor de separación de la membrana poro- sa de separación, H ₂ sobre CO.	3,23

30

13127

1 TABLA XV (continuación)

	62	63
5	<u>Caucho de Silico- na Post-vulcaniza do, Sylgard 184 de Dow Corning</u>	<u>Caucho de Silico- na Post-vulcaniza do, Sylgard 184 de Dow Corning</u>
	Polisulfona ^(a) (revestida única- mente la perfora- ción)	Polisulfona ^(a) (revestidas la perforación y el exterior).
10	Factor de separación de la membrana de com- ponentes múltiples, H ₂ sobre CO.	22,0
	Permeabilidad de la membrana de componen- tes múltiples a H ₂	21,2
	3,6x10 ⁻⁵	2,31x10 ⁻⁵
	Permeabilidad de la membrana porosa de separación a H ₂	2,06x10 ⁻⁴
	2,06x10 ⁻⁴	2,06x10 ⁻⁴
15	(a) Polisulfona, Union Carbide, P-3500, hilada en húmedo a partir de una masa al 30% en peso en una mezcla 50/50 del disolvente de dimetilformamida/N-metil-pirrolidona en agua a 2°C, a una velocidad de 21,4 mpm y recogida, después de lavado y estirado, a 33 mpm.	
20		

EJEMPLO 64

Este ejemplo ilustra un procedimiento para hacer una membrana de componentes múltiples en forma de fibras huecas, que utiliza una membrana porosa de separación, de polisulfona y un revestimiento de Sylgard 184. El polímero de polisulfona (P-3500 disponible de Union Carbide) se seca a 100°C a 125 mm de presión de mercurio durante aproximadamente 25 horas. La polisulfona secada se mezcla a una temperatura de aproximadamente 65°C a 70°C con dimetilace-

1 -tamida (contenido de humedad de menos de aproximadamente
0,1% en peso) para proporcionar una solución que contiene
27,5% en peso de polisulfona. La solución se transporta a
un tanque de contención que tiene una atmósfera de nitróge
5 no a aproximadamente 1,4 kg/cm². La solución no se calien-
ta mientras está en el tanque de contención y así puede
enfriarse a temperatura ambiente.

La solución polímera se bombea del tanque de con
tención a una hilera de fibras huecas, que se sumerge en un
10 baño acuoso a una temperatura de aproximadamente 4°C. La
hilera tiene un diámetro externo de orificio de 0,0559 cm,
un perno interno de 0,0229 cm y un orificio de inyección
en el perno de 0,0127 cm. La solución polímera se bombea y
se dosifica a la hilera a una velocidad de aproximadamente
15 7,2 ml por minuto, y es extraída de la hilera a una veloci-
dad de aproximadamente 33 m/min. La solución polímera se
coagula en la forma de una fibra hueca por contacto del ba
ño acuoso. A través del orificio de inyección de la hilera,
se proporciona agua destilada para coagular el interior de
20 la fibra hueca. La fibra pasa a través del baño acuoso du-
rante una distancia de aproximadamente un metro. Se purga
continuamente una cantidad del baño acuoso para mantener
una concentración de dimetil-acetamida de menos de aproxi-
madamente 4% en peso en el baño.

25 La fibra se sumerge después en un segundo baño
acuoso que se mantiene a una temperatura de aproximadamente
4°C durante una distancia de aproximadamente cinco metros.
Al salir del segundo baño acuoso, la fibra contiene algo
de dimetilacetamida.

30 La fibra del segundo baño acuoso se sumerge en

1 dos baños acuosos adicionales a temperatura ambiente, cada uno durante una distancia de aproximadamente 5 metros, y la fibra se devana sobre una bobina bajo una tensión solo suficiente para efectuar el devanado. La fibra se mantiene húmeda con agua durante el devanado, y después de devanarse la bobina se sumerge en una tina de solución acuosa y se almacena a temperatura ambiente. Posteriormente, la fibra se seca bajo condiciones ambientales, preferiblemente a aproximadamente 20°C y humedad relativa de 50%. La fibra

5

10 secada se reviste después con una solución de aproximadamente 5% de prepolímero de caucho de silicona que contiene dimetilsiloxano (Sylgard 184, disponible de Dow Corning) y un agente de curado en n-heptano. La aplicación del revestimiento se conduce por inmersión de la fibra en la solución de prepolímero mientras se mantiene la solución bajo una presión positiva. La fibra se deja secar al aire y se reticula para proporcionar el revestimiento del caucho de silicona.

15

20 TABLA XVI

Procedimientos de revestimiento

A.- La membrana porosa de fibras huecas se sumergió en un material de revestimiento líquido, no diluido. El exceso de líquido se dejó salir por goteo.

25 B.- La membrana porosa de fibras huecas se sumergió en un material de revestimiento líquido, no diluido, mientras se aplicaba un vacío a la perforación de la fibra hueca, porosa. Después de que la fibra se separó, se interrumpió el vacío y se dejó que el exceso de líquido saliera por goteo.

30

1 C.- La membrana porosa de fibras huecas se sumer-
gió en un material de revestimiento líquido, diluido con un
solvente de hidrocarburo. El solvente se dejó evaporar.

5 D.- La membrana porosa de fibras huecas se sumer-
gió en un material de revestimiento líquido con un solven-
te de hidrocarburo, mientras se aplicaba un vacío a la per-
foración de la fibra hueca. Después de que se separó la fi-
bra, se interrumpió el vacío y el solvente se dejó evapo-
rar.

10 E.- La membrana porosa de fibras huecas se sumer-
gió en una solución que contenía material de revestimiento
en forma de un prepolímero polimerizable, un agente de cu-
rado apropiado, y un disolvente de hidrocarburo. El disol-
vente se dejó evaporar y el prepolímero de la membrana se
15 curó en su sitio.

F.- Se usó el procedimiento de revestimiento co-
mo se escribe en E, excepto que se aplicó un vacío a la
perforación de la fibra hueca mientras se encontraba sumer-
gida en la solución de revestimiento.

20

25

30

13127

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Un aparato para separar selectivamente al menos un gas en una mezcla gaseosa de al menos un gas
restante que comprende un recinto y una membrana dentro de dicho recinto separar al menos dicho gas en la mezcla ga-
seosa y proporcionar un producto que ha sido sometido a -
permeación, teniendo dicha membrana una superficie de ali-
mentación y una superficie opuesta de salida, y teniendo
15 dicho recinto medios para facilitar que dicha mezcla gaseo-
sa sea suministrada a dicha superficie de alimentación, me-
dios para facilitar la retirada de los gases de la proximi-
dad de la superficie de alimentación, y medios para facili-
tar que dicho producto sometido a permeación sea separado
20 de la proximidad de la superficie de salida, caracterizado
porque la membrana es una membrana de componentes múlti-
ples que comprende un revestimiento en contacto de oclú-
sión con una membrana de separación porosa que tiene un -
volumen de hueco importante que comprende material, exhi-
biendo dicho material una capacidad de permeación selecti-
25 va de al menos un gas de la mezcla gaseosa sobre la de uno
o más gases restantes de la mezcla gaseosa, en donde, con
respecto a al menos un par de gases, el material de la mem-
brana porosa de separación presenta un factor de separación
30 intrínseco determinado mayor que el factor de separación in

trínseco determinado del material de revestimiento y la membrana de componentes múltiples presenta un factor de separación significativamente mayor que el factor de separación intrínseco determinado del material del revestimiento y mayor que el factor de separación exhibido por la membrana porosa de separación.

2a.- UN APARATO PARA SEPARAR SELECTIVAMENTE AL MENOS UN GAS EN UNA MEZCLA GASEOSA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de ciento treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02.ENE.1979

Alberto de Ezaburu
Por Poder,

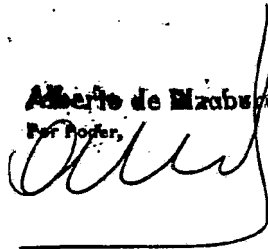


FIG. 1

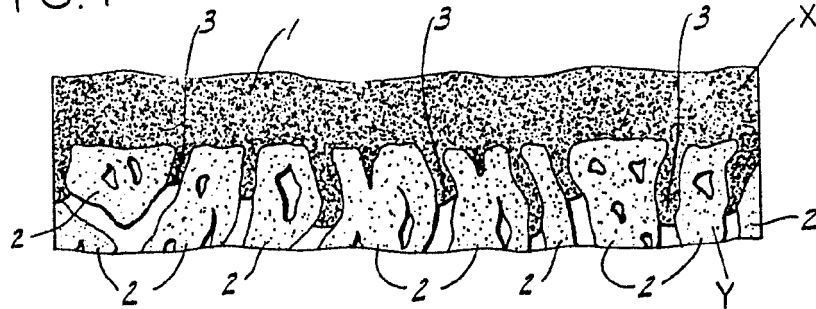


FIG. 2

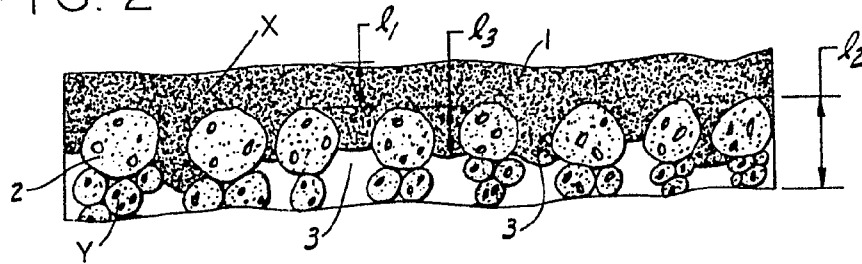


FIG. 3

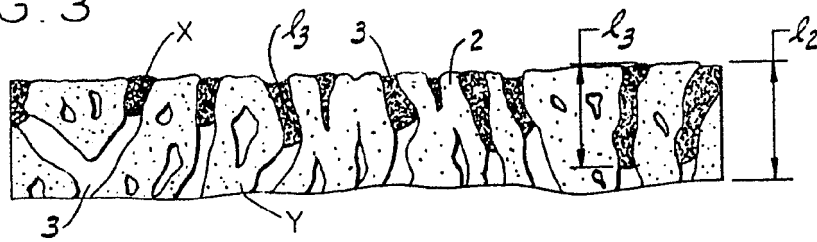
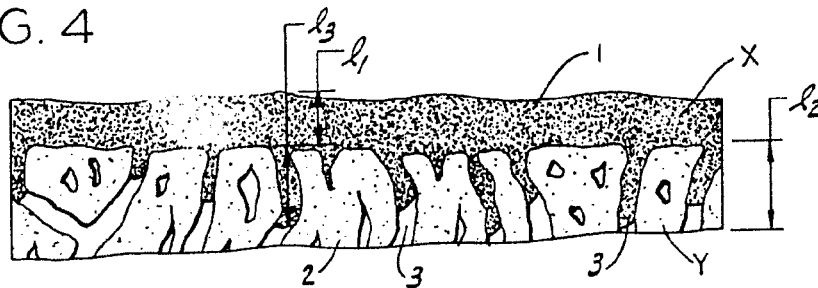


FIG. 4



Alberto de Eizaburu
Pat. Fed.

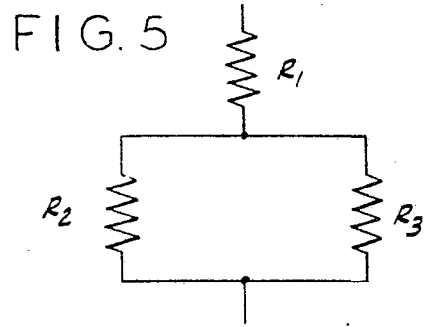


FIG. 6

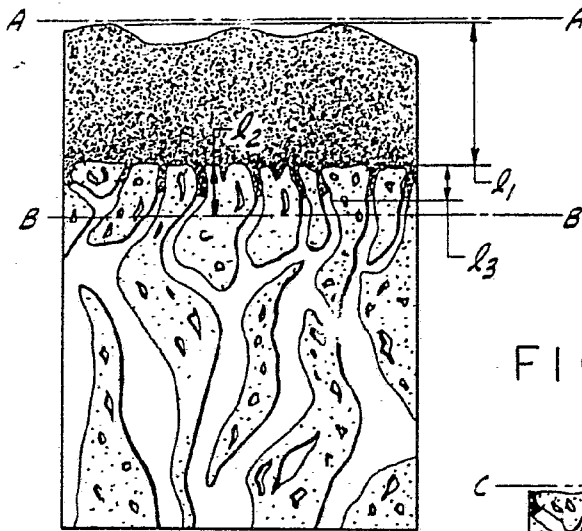
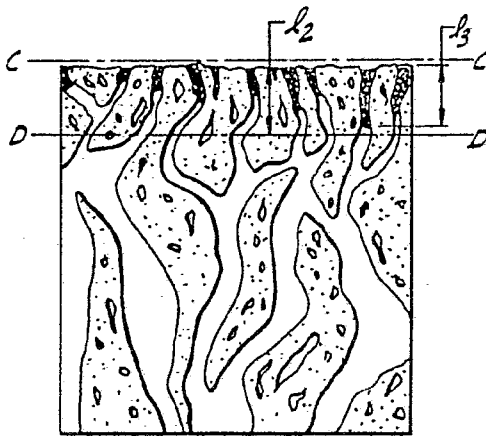


FIG. 7



Alberto de Elzoburu
For Pader,