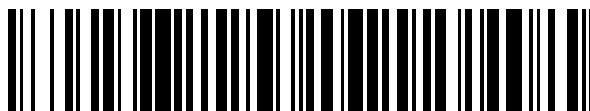


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 126**

51 Int. Cl.:

**B01D 67/00** (2006.01)

**B01D 69/08** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/US2015/048230**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16048612**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15771316 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3197592**

54 Título: **Preparación de membranas de fibra hueca de tamiz molecular de carbono (CMS) y su preparación a partir de polímidas pre-oxidadas**

30 Prioridad:

**24.09.2014 US 201462054427 P**

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

**09.12.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**XU, LIREN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 798 126 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Preparación de membranas de fibra hueca de tamiz molecular de carbono (CMS) y su preparación a partir de poliimidas pre-oxidadas

5 Esta invención se refiere en general a la preparación de membranas de fibra hueca de tamiz molecular de carbono (CMS) a partir de poliimidas pre-oxidadas, que pueden usarse para separar gases, especialmente para separar hidrógeno (H<sub>2</sub>) de un gas craqueado.

10 Durante la pirólisis, muchas fibras poliméricas asimétricas experimentan cierto grado de colapso de la subestructura porosa que conduce, a su vez, a un aumento del espesor de la capa de separación (CMS) y una consecuente disminución de la permeancia. Un polímero comercialmente disponible, Matrimid™ (BTDA-DAPI, un producto de condensación del dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (BTDA) y 5(6)-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3,3'-trimetilindano (DAPI), con una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 305 grados centígrados (°C)) es un ejemplo de una poliimida que experimenta dicho colapso de la subestructura porosa a una temperatura igual o superior a su T<sub>g</sub>.

15 Un esfuerzo para combatir el colapso de la subestructura durante la pirólisis emplea el pretratamiento de fibras precursoras de polímeros. La Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. (USPAP) 2013/0152793 enseña el tratamiento con trimetoxisilano de vinilo (tratamiento V) en un esfuerzo por estabilizar las subestructuras durante la pirólisis de precursores tipo poliimidas tales como Matrimid™ 5218 y 6FDA/BPDA-DAM.

20 La Publicación de Patente Europea (EP) 0 459 623 (Yoshinaga et al.) enseña un procedimiento para fabricar membranas asimétricas de carbono de filamentos huecos a partir de fibras de poliimida termoestabilizadas para la separación de hidrógeno/metano. El polímero de imida aromática es un producto de polimerización e imidación de un componente tipo ácido tetracarboxílico aromático que comprende al menos un miembro seleccionado de ácidos y dianhídridos bifenil-tetracarboxílicos, sales y ésteres de los mismos, con un componente tipo diamina aromática que es al menos un miembro seleccionado de diaminodialquildifenilsulfonas, diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifenil éter.

25 Meha Rungta et al., en "Membrane-based Ethylene/Ethane Separation: The Upper Bound and Beyond", AIChE Journal, septiembre de 2013, vol. 59, N° 9, páginas 3475-3489, presenta enseñanzas relativas al rendimiento de separación de etileno/etano utilizando una variedad de precursores tipo poliimida, tres de los cuales son 6FDA/ BPDA-DAM, 6FDA-DAM y Matrimid™. Los copolímeros Matrimid resultan de la polimerización de dos monómeros: dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (BTDA) y 5(6)-amino-1-(4'-aminofenil)-1,3-trimetilindano (DAPI). Las enseñanzas incluyen el dopaje con oxígeno (mezcla de oxígeno y argón durante la pirólisis) y el "dopaje posterior al oxígeno (exposición secundaria al oxígeno después de la pirólisis a una temperatura superior a la utilizada durante la pirólisis).

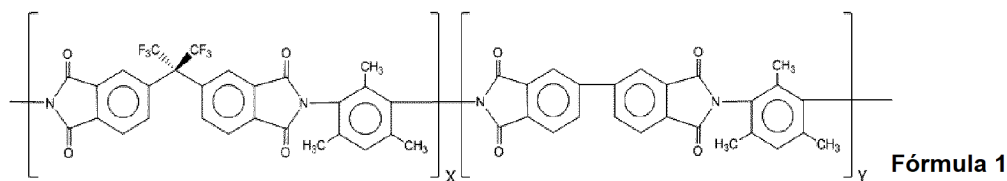
30 Rachana Singh et al., en "Carbon molecular sieve membrane performance tuning by dual temperature secondary oxygen doping (DTSOD)", Journal of Membrane Science 427 (2013), páginas 472-478, revela que la presencia de trazas de oxígeno en atmósferas de pirólisis permite ajustar el rendimiento de separación de las membranas CMS (6FDA/BPDA-DAM). Véase también Mayumi Kiyono et al., "Effect of polymers precursors on carbon molecular sieve structure and molecular sieve performance", Carbon 48 (2010), páginas 4432-4441; y Mayumi Kiyono et al., "Generalization of effect of oxygen exposure on formation and performance of carbon molecular sieve membranes", Carbon 48 (2010), páginas 4442-4449.

35 Liren Xu et al., en "Olefines-selective assymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranas for hybrid membrane-distillation processes for olefin/paraffin separation", Journal of Membrane Science 423-424 (2012), páginas 314-323, trata del desarrollo de membranas asimétricas de fibra hueca CMS con un enfoque en membranas preparadas a partir de precursores 6FDA-DAM y 6FDA/BPDA-DAM.

40 Keisha M. Steel et al., en "An Investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials", Carbon 43 (2005), páginas 1843-1856, compara los precursores tipo polímeros 6FDA/BPDA-DAM y Matrimid™ con respecto a varios parámetros de pirólisis.

45 Cheryl W. Jones et al., en "Carbon Molecular Sieve Gas Separation Membranes-I. Preparation and Characterization Based on Polyimide Precursors", Carbon, vol. 32, N° 8, páginas 1419-1425, 1994, enseña la preparación de membranas CMS pirolizando un precursor tipo poliimida de fibra hueca (por ejemplo, 6FDA/BPDA-DAM) y el uso de tales membranas en la separación de pares de gases tales como H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

50 La fórmula 1 a continuación muestra una estructura química para 6FDA/BPDA-DAM donde X e Y son cada uno 1 para proporcionar una relación 1:1.



Yoshihiro Kusuki et al., en "Gas permeation properties and characterization of asymmetric carbon membranes prepared by pyrolyzing asymmetric polyimide hollow fiber membrane", *Journal of Membrane Science* 134 (1997), páginas 245-253, describe membranas de carbono preparadas pirolizando una membrana asimétrica de fibra hueca basada en una poliimida a temperaturas que varían de 600°C a 1000°C bajo nitrógeno durante 3,6 minutos.

Okamoto et al., en "Olefin/Paraffin Separation through Carbonized Membranes Derived from an Asymmetric Polyimide Hollow Fiber Membrane " *IND. ENG. CHEM. RES.* 38 (1999), páginas 4424-4432, describe membranas de fibra hueca carbonizadas preparadas pirolizando una membrana asimétrica de fibra hueca de una poliimida obtenida a partir de dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y diaminas aromáticas a temperaturas de 500-700°C bajo una corriente de nitrógeno. Antes de la pirólisis, la membrana precursora se trató al aire a 400°C durante 0,5 h.

A pesar de las mejoras obtenidas para evitar el colapso de la subestructura durante la pirólisis, los expertos en la técnica continúan buscando mejoras adicionales.

Un aspecto de esta invención es un procedimiento para preparar una membrana de tamiz molecular de carbono a partir de una poliimida para la separación de hidrógeno y etileno entre sí como se define en la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas secuenciales: a) poner en contacto una membrana fabricada a partir de fibras huecas de una poliimida que es 6FDA/BPDA-DAM con una atmósfera o gas que contiene oxígeno, tal como oxígeno puro o aire, a una temperatura dentro del intervalo de más que 340°C a menos que 380°C y durante un tiempo dentro de ese intervalo de temperatura de más o igual que cinco (5) minutos hasta 200 horas (h) para producir una membrana polimérica pre-oxidada y pre-carbonizada que es insoluble en N-metilpirrolidona a una temperatura de 110°C y está exenta de colapso de la subestructura; en donde 6FDA es 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etilideno]bis-1,3-isobenofurandiona, BPDA es el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico, y DAM es 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina, en donde la poliimida i) tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de al menos 400°C, y ii) incluye un compuesto de fenilo puenteado (por ej., con un resto metilo sustituido dispuesto entre, y unido a, dos grupos fenilo); y b) pirolizar la membrana polimérica pre-oxidada y pre-carbonizada en presencia de un gas de purga a una temperatura dentro del intervalo de 450°C a 1000°C y durante un tiempo dentro del intervalo de 1 minuto a 100 horas, preferiblemente de dos (2) horas a ocho (8) horas, para producir una membrana de tamiz molecular de carbono que tenga al menos una permeancia al hidrógeno y una selectividad de hidrógeno/etileno mayor que la de una membrana de tamiz molecular de carbono preparada a partir de la misma membrana utilizando solo pirólisis como en la etapa b). El tiempo dentro del intervalo de temperatura para la etapa a es preferiblemente de mayor o igual que 30 minutos a dos horas. El gas de purga deseablemente comprende, consiste esencialmente en o consiste en argón u otro gas inerte y, opcionalmente, una cantidad traza de oxígeno, siendo la cantidad traza inferior a 100 partes en peso por millón de partes en peso de gas de purga (ppm), preferiblemente menos que 50 ppm.

Las membranas preferidas se fabrican a partir de fibras "sin defectos". Como se usa en el presente documento, "sin defectos" significa que una fibra hueca polimérica tiene una selectividad con respecto a un par de gases que es al menos el 90% de la selectividad para el mismo par de gases usando una película densa hecha del mismo polímero (también conocida como "selectividad intrínseca").

Las poliimidias útiles en el procedimiento anterior incluyen un resto diamina monoaromática en lugar de un resto amina diaromática.

Los polímeros 6FDA/BPDA-DAM se preparan como describen Mayumi Kiyono et al. en el artículo citado anteriormente del *Journal of Membrane Science*. Véase también el artículo de Wulin Qiu et al., en *Polymer*, citado anteriormente. En resumen, tales polímeros se preparan mediante la imidación térmica o química de tres monómeros: 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etilideno]bis-1,3-isobenofurandiona (6FDA), el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico (BPDA) y 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina (DAM). Tales polímeros tienen una temperatura de transición vítrea de 424°C y una temperatura de descomposición de aproximadamente 450°C. El procedimiento es, según Qiu et al., un procedimiento de dos etapas. En la etapa uno se produce un ácido poliámico a una temperatura inferior a 5°C haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de los monómeros dianhídrido y diamina con agitación en una solución de NMP al 20 por ciento en peso bajo una purga de nitrógeno durante 24 horas. En la etapa dos, se efectúa la imidación química poniendo en contacto la solución de ácido poliámico con  $\beta$ -picolina y anhídrido acético a temperatura ambiente (nominalmente 25°C) durante 24 horas bajo una purga de nitrógeno. La poliimida resultante se separa de la solución por precipitación, se lava con metanol y luego se seca a 210°C a vacío durante 24 horas.

El tratamiento de Matrimid bajo este régimen no conduce a la estabilización de la subestructura. Matrimid tiene una  $T_g$  de aproximadamente 305°C. El tratamiento en aire a unos 300°C da como resultado una estructura colapsada como se muestra a continuación.

El tratamiento de la poliimida 6FDA/BPDA-DAM a 300°C o menos o 400°C o más no estabiliza la subestructura. Como se muestra a continuación, el tratamiento a 300°C o menos no conduce a la estabilización debido a una reticulación insuficiente. El tratamiento a 400°C o más conduce a una morfología parcialmente colapsada. Se cree que la reticulación lograda por el procedimiento reduce la movilidad de la cadena de polímero, lo que conduce a la reducción observada en la pegajosidad de las fibras. Se debe evitar esta pegajosidad ya que cuando las fibras se unen durante la etapa de pirólisis, tienden a volverse más frágiles en los puntos pegajosos.

Las membranas CMS preparadas por el procedimiento anterior tienen utilidad para efectuar la separación entre H<sub>2</sub> gaseoso y etileno gaseoso (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), ya sea en una mezcla que contiene solo H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> o en una mezcla de gases craqueados que contiene dichos gases además de otros gases. Dichas membranas CMS también tienen una utilidad potencial en la separación de olefinas/parafinas, tal como en la separación de etileno/etano.

Las membranas CMS preparadas por el procedimiento anterior también muestran un aumento de la productividad (permeancia al H<sub>2</sub>) en relación con Matrimid y membranas de poliimida 6FDA/BPDA-DAM sin tratar (sin tratamiento de pre-oxidación). Las membranas CMS de la presente invención tienen una permeancia al H<sub>2</sub> dentro del intervalo de una (1) unidad de permeación de gas (GPU) (1 x 10<sup>-6</sup> centímetros cúbicos (a temperatura y presión estándar (273,15 K, 100 kPa)) por centímetro cuadrado-segundo-centímetro de mercurio (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>-s-cm Hg)) a 5000 GPU, preferiblemente de 100 GPU a 1000 GPU.

Las membranas de CMS preparadas por el procedimiento anterior también tienen una morfología asimétrica, como lo demuestra el espesor de la capa de separación que en gran medida no ha cambiado con respecto a la morfología asimétrica antes del tratamiento de pre-oxidación. Las condiciones de pirólisis adecuadas para su uso en la preparación de membranas de CMS mediante el procedimiento anterior incluyen una temperatura dentro del intervalo de 450°C a 1000°C, preferiblemente de 500°C a 800°C y más preferiblemente de 550°C a 700°C, y una atmósfera gaseosa inerte de purga, preferiblemente argón, helio, nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble distinto del argón. Las condiciones de pirólisis también incluyen un tiempo dentro del intervalo de un (1) minuto a cien (100) horas, preferiblemente de una (1) hora a ocho (8) horas, y más preferiblemente de 1 hora a dos (2) horas.

Mientras que una relación molar 1:1 de 6FDA a BPDA es una relación preferida, otras relaciones dentro del intervalo de 10:1 a 1:10 proporcionan resultados satisfactorios para la separación de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, aunque en una extensión diferente que la relación 1:1, así como algunas otras aplicaciones.

#### **Ejemplo (Ej) 1, Ejemplo comparativo (CEj) A y CEj B**

Se forman fibras precursoras de Matrimid, 6FDA-DAM y 6FDA/BPDA-DAM sin defectos mediante un procedimiento de hilado de fibras por chorro seco/coagulación vía húmeda. El aparato de hilado de fibras y las condiciones son descritos por Liren Xu et al., en "Olefins-selective asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes for hybrid membrane/distillation processes for olefin/paraffin separations", Journal of Membrane Science 423-424 (2012), páginas 314-323. En ese procedimiento, primero se seca el precursor polímero durante la noche en un horno de vacío que funcione a una temperatura con un punto de consigna de 110°C para eliminar la humedad y los residuos orgánicos. Se prepara una masa fluida para hilar formando una solución de polímero visualmente homogénea (Matrimid™ = 26,2% en peso de polímero, 53% en peso de N-metil-2-pirrolidona (NMP), 14,9% en peso de etanol (EtOH) y 5,9% en peso de tetrahydrofurano (THF); 6FDA-DAM = 22% en peso de polímero, 43% en peso de NMP, 25% en peso de EtOH, 10% en peso de THF; y 6FDA/BPDA-DAM = 25% en peso de polímero, 43% en peso de NMP, 22% en peso de EtOH, 10% en peso THF) colocando una botella de vidrio Qorpak® sellada con una tapa de Teflon® en un rodillo a temperatura ambiente. Se coloca la solución de polímero en una bomba de jeringa de 500 mililitros (mL) y se permite que se desgasifique durante la noche. Se coextruye la masa fluida para hilar y el fluido de perforación a través de bombas de jeringa a través de una tobera de hilatura en un espacio de aire, se filtra a través de un medio de filtración en línea entre las bombas de suministro y la tobera de hilatura de fibras, y luego en un baño de coagulación rápida antes de que las fibras resultantes se recojan usando un tambor giratorio de polietileno después de pasar sobre varias guías de Teflon™. Después de recoger las fibras del tambor de recogida, las fibras se enjuagan en al menos cuatro baños de agua separados durante un período de 48 horas, luego se intercambia el disolvente de las fibras en recipientes de tubos de metal con tres baños separados de metanol de 20 minutos seguidos por tres baños separados de hexano de 20 min. Las fibras con disolvente intercambiado se secan a vacío a ~110°C durante ~1 h.

Las fibras precursoras de Matrimid sin defectos (T<sub>g</sub> de 305°C) (CEj A), las fibras de poliimida 6FDA-DAM sin defectos (CEj B) (T<sub>g</sub> de 395°C) y las fibras de poliimida 6FDA/BPDA-DAM sin defectos (Ej 1) (T<sub>g</sub> de 424°C) se tratan en aire a las temperaturas que se muestran a continuación en la Tabla 1 para formar fibras pre-oxidadas. Para verificar la morfología de la fibra pre-oxidada se usa la microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar si hay evidencia de colapso de la capa porosa (sí (S) o no (N)) y las fibras pre-oxidadas se sumergen en N-metilpirrolidona (NMP) caliente (110°C) para evaluar su solubilidad (sí (S) o no (N)). La solubilidad es un índice de reticulación de polímeros, sugiriendo una disminución en la solubilidad un aumento correspondiente en el grado de reticulación de los polímeros y, por el contrario, sugiriendo un aumento de la solubilidad una disminución correspondiente en el grado de reticulación de los polímeros. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la temperatura de tratamiento sobre la pre-oxidación

Polímero	300°C durante 1 hora		350°C durante 1 hora		400°C durante 1 hora	
	Solubilidad	Colapso	Solubilidad	Colapso	Solubilidad	Colapso
CEj A	N	S	N	S	N	S
Ej 1	S	N	N	N	N	S
CEj B	S	N	Parcial	S	N	S

Los datos de la Tabla 1 muestran que la pre-oxidación de fibras de 6FDA/BPDA-DAM en aire a 350°C durante una hora proporciona una reticulación suficiente para hacer que tales fibras sean insolubles en NMP caliente al tiempo que evita la densificación de la capa porosa (también conocida como "colapso de la subestructura porosa"). La pre-oxidación en aire a 300°C durante una hora no proporciona suficiente reticulación como lo demuestra la solubilidad de la fibra pre-oxidada. La pre-oxidación de fibras 6FDA/BPDA-DAM en aire a 400°C durante una hora conduce al colapso de la subestructura porosa. En otras palabras, cuando se pre-oxidan previamente las fibras de 6FDA/BPDA-DAM en aire durante una hora, la temperatura a la que se produce la pre-oxidación debe ser superior a 300°C, pero inferior a 400°C. Por el contrario, la pre-oxidación en aire durante una hora no proporciona tanto insolubilidad (reticulación suficiente) como estabilidad de la estructura (sin colapso de la subestructura porosa) a cualquier temperatura dentro del intervalo de 300°C a 400°C para cualquiera de las fibras de Matrimid (CEj A, donde se produce el colapso de la subestructura a todas las temperaturas) o fibras de 6FDA-DAM (CEj B, donde se obtiene insolubilidad o carencia de colapso de la subestructura, pero no ambas).

Se preparan membranas a partir de las fibras pre-oxidadas de 6FDA/BPDA-DAM del Ej 1, así como de las fibras de 6FDA/BPDA-DAM que no tienen tratamiento de pre-oxidación. Las membranas se someten a condiciones de pirólisis como se muestra a continuación en la Tabla 2 y las membranas pirolizadas se evalúan respecto a la permeación de gas puro de hidrógeno (( $P_{H_2/l}$ ) en GPU) y la selectividad (permeancia del hidrógeno frente a la del etano (( $P_{H_2/l}$ )/( $P_{C_2H_4/l}$ )).

Al evaluar las membranas pirolizadas respecto a las propiedades de permeación de gas puro, se colocan las membranas en módulos de prueba de membranas de fibra hueca. Se recopilan datos de permeación de los gases hidrógeno y etano puros al exponer la membrana aguas arriba a una presión de 459,880 pascales (66,7 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia)) mientras se comienza con una presión lateral aguas debajo de 115,142 pascales (16,7 psia) en un sistema de permeación de gases a presión constante (barrido con argón). Se mide el caudal de la mezcla de permeado y gas de barrido con un caudalímetro y la composición con un cromatógrafo de gases (GC). El caudal y la composición se usan para calcular la permeancia y la selectividad del gas.

Para evaluar el funcionamiento en una separación de un material de membrana se pueden usar dos propiedades: su "permeabilidad", una medida de la productividad intrínseca de la membrana; y su "selectividad", una medida de la eficiencia de la membrana en la separación. Típicamente, la "permeabilidad" se determina en Barrer (1 Barrer =  $10^{-10}$  [ $cm^3$  (STP)  $cm$ ]/[ $cm^2$  s  $cmHg$ ]), calculada como el flujo ( $n_i$ ) dividido entre la diferencia de presiones parciales entre la membrana aguas arriba y aguas abajo ( $\Delta p_i$ ), y multiplicado por el espesor de la membrana ( $l$ ).

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

Otro término, la "permeación", se define en este documento como la productividad de membranas asimétricas de fibra hueca. Por lo general, se mide en GPU y se determina dividiendo la permeabilidad entre el espesor efectivo de la capa de separación de membrana.

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

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

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

Tabla 2. Propiedades de transporte de membranas de CMS preparadas a partir de fibras de 6FDA/BPDA-DAM y de 6FDA/BPDA-DAM pre-oxidadas.

Precursor	Pirólisis T (°C)	(P/I) <sub>H2</sub> (GPU)	$\alpha$ (H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
Fibras de 6FDA/BPDA-DAM pre-oxidadas	550	1061±42	10,4 ± 2,3
Fibras de 6FDA/BPDA-DAM (sin pre-oxidación)	550	212 ± 59	8,2 ± 1,8
Fibras de 6FDA/BPDA-DAM pre-oxidadas	675	273 ± 11	25,1 ± 2,4
Fibras de 6FDA/BPDA-DAM (sin pre-oxidación)	675	113 ± 16	17,4 ± 0,1

5 Los datos de la Tabla 2 muestran que las fibras pre-oxidadas de 6FDA / BPDA-DAM producen membranas de fibras de CMS con mejor rendimiento en la separación de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> que las membranas fabricadas a partir de fibras de 6FDA/BPDA-DAM que no tienen tratamiento de pre-oxidación.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una membrana de tamiz molecular de carbono a partir de una poliimida para la separación de hidrógeno y etileno entre sí, que comprende las siguientes etapas secuenciales:

5 a) poner en contacto una membrana fabricada a partir de fibras huecas de una poliimida que es 6FDA/BPDA-DAM con una atmósfera o gas que contiene oxígeno a una temperatura dentro del intervalo de 340°C a 380°C y durante un tiempo dentro de ese intervalo de temperatura de cinco minutos hasta 200 horas para producir una membrana polimérica pre-oxidada y pre-carbonizada que es insoluble en N-metilpirrolidona a una temperatura de 110°C y sin colapso de la subestructura;

10 en donde 6FDA es 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)etilideno]bis-1,3-isobenzofurandiona, BPDA es el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico, y DAM es 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina,

en donde 6FDA y BPDA están presentes en una relación molar en un intervalo de 10:1 a 1:10,

en donde la poliimida

i) tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de al menos 400°C e

ii) incluye un compuesto de fenilo puenteado;

15 y

b) pirolizar la membrana polimérica pre-oxidada y pre-carbonizada en presencia de un gas de purga a una temperatura dentro del intervalo de 450°C a 1000°C y durante un tiempo dentro del intervalo de 1 minuto a 100 horas, para producir una membrana de tamiz molecular de carbono que tenga al menos una de una permeancia al hidrógeno y una selectividad de hidrógeno/etileno mayor que la de una membrana de tamiz molecular de carbono preparada a partir de la misma membrana usando solo pirólisis como en la etapa b).

20

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la atmósfera o el gas que contiene oxígeno se selecciona de oxígeno puro y aire.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el gas de purga comprende argón u otro gas inerte y, opcionalmente, una cantidad traza de oxígeno.

25 4. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el tiempo dentro del intervalo de temperatura es mayor o igual que 30 minutos a dos horas.

5. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el tiempo para la etapa b está dentro del intervalo de dos horas a ocho horas.

30 6. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la temperatura para la etapa b) está dentro del intervalo de 500°C a 800°C.

7. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la permeancia al hidrógeno del tamiz molecular de carbono preparado usando las etapas a) y b) es 10 por ciento mayor que la permeancia al hidrógeno del tamiz molecular de carbono usando solo la etapa b).

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de 6FDA y BPDA es 1:1.

35