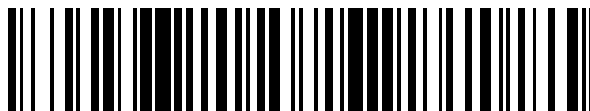


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 852 058**

21 Número de solicitud: 202030189

51 Int. Cl.:

B01D 53/00 (2006.01)

C09D 11/30 (2014.01)

B32B 18/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

04.03.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.09.2021

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

09.12.2021

Fecha de concesión:

18.02.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.02.2022

73 Titular/es:

**KERIONICS, S.L. (50.0%)
POL. IND. MAS DEL JUTGE
C/ Dels Ferrers, 9
46900 Torrent (Valencia) ES y
FERRO SPAIN, S.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SERRA ALFARO , José Manuel;
HERRÁIZ CARDONA, Isaac;
USÓ VILLANUEVA, Juan;
GALLART PEDRO, Juan Carlos y
FERRANDO SOLIVA, Francisco José**

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA MEMBRANA DE SEPARACIÓN DE GASES**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de una membrana de separación de gases.

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar membranas cerámicas de separación de gases que comprende efectuar la deposición de las tintas desarrolladas en base acuosa que componen las capas de una membrana de separación de gases, mediante la técnica de impresión de chorro de tinta más específicamente comprende, al menos, las siguientes etapas:

(a) conformado de un soporte poroso (i); compatible con una capa funcional de separación,

(b) deposición sobre el soporte (i), mediante la técnica de chorro de tinta de al menos una capa funcional de separación (ii) constituida por al menos dos tintas y

(c) al menos un tratamiento térmico, que produzca sinterización,

en el que la capa funcional de separación (ii) es depositada de manera que da lugar a una superficie:

- con degradados
- con patrones, o
- combinaciones de ambos,
- y a una membrana de separación de gases fabricada con el procedimiento descrito.

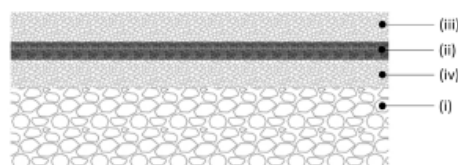


Fig. 2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 852 058 B2

DESCRIPCIÓN**Procedimiento para la fabricación de una membrana de separación de gases****Campo de la invención**

5 La presente invención pertenece al campo de las membranas de separación de gases. Específicamente, se refiere al proceso de fabricación mediante tecnologías de chorro de tinta (*inkjet*) de membranas permeables a gases basadas en materiales cerámicos. La invención proporciona también la configuración de la membrana y su uso en distintas aplicaciones en el sector energético e industria química de procesos. En el caso del uso de
10 materiales cerámicos conductores mixtos electrónicos e iónicos, el empleo de la membrana se orienta principalmente a procesos de oxidación y oxidación en los que se utiliza un flujo enriquecido en comburente (oxígeno) para obtener temperaturas de llama elevadas, mejorar la combustión o bien para evitar el contacto de O₂ o N₂ con los productos del proceso industrial de oxidación en el que se utiliza la membrana. Un ejemplo es el uso en
15 centrales térmicas de oxidación en las que los gases de combustión se pueden usar como corrientes de arrastre en el módulo de la membrana. Este concepto de central térmica hace posible disminuir al mínimo las emisiones de CO₂ y NO_x.

Antecedentes de la invención

20 Actualmente, son muchos los sistemas de decoración utilizados en la fabricación de revestimientos y pavimentos cerámicos que dotan a las superficies cerámicas de determinadas propiedades estéticas: serigrafía, calcografía, flexografía, huecogrado, etc.; sin embargo, son numerosas las características de la tecnología de impresión digital por chorro de tinta (también denominada *inkjet*) que la hacen especialmente interesante para este propósito. Este proceso de aplicación tiene su inicio en los años 1999 – 2000 con la introducción en el sector de la primera impresora digital que utilizaba tintas solubles, que estaban formuladas a partir de complejos orgánicos de metales.

30 En los últimos años, los procesos de decoración de superficies cerámicas empleando sistemas de impresión digital como chorro de tinta han cobrado una gran importancia, no sólo para aumentar las propiedades estéticas de las decoraciones, sino también para aportar otras propiedades que hasta el momento era imposible conseguir con el resto de técnicas de decoración.

35

Las principales ventajas de los sistemas *inkjet* son: la ausencia de contacto entre el aplicador y la superficie a imprimir, evitando rupturas en crudo y defectos ocasionados por fricciones; la elevada resolución de la imagen; la reducción en el número de operaciones a realizar durante el proceso de impresión; la obtención sencilla de productos
5 personalizados; la economía del proceso, tanto en lotes pequeños como grandes; y la gran versatilidad de la tecnología al permitir la impresión de cualquier topografía que presente la pieza. Las anteriores ventajas posicionan a la tecnología *inkjet* en un método de decoración idóneo para aumentar el valor añadido de los sustratos cerámicos, un aspecto clave en la fabricación de la cerámica tradicional, lo que ha sido posible gracias a la gran
10 evolución que ha experimentado la tecnología en todos los ámbitos: maquinaria, cabezales, software, tintas, procesos de preparación de tintas, etc...

En lo que se refiere a la maquinaria y cabezales, ha existido un progreso considerable: desde los primeros cabezales utilizados que permitían una deposición menor a 10 g/m² de
15 material y limitaban el tamaño de partícula de los sólidos (D99) alrededor de 1 µm, hasta la actualidad que podemos disponer de cabezales de alta deposición, en torno a 100 g/m² por barra, en los que se puede utilizar tinta con sólidos a un D99 de hasta 3 µm, para cabezales piezoeléctricos, y de 20 µm, para cabezales de válvulas.

20 También ha existido una evolución en lo que se refiere al tipo de modo de impresión que se puede efectuar con los cabezales. En un principio se utilizaba un modo de impresión binario que con el paso del tiempo pasó al modo escala de grises, y en la actualidad ya se puede depositar hasta en modo de alto tamaño de gota.

25 El desarrollo de tintas ha avanzado considerablemente en el sentido de incluir sólidos en la formulación de la tinta. En este sentido, se han ido desarrollando diferentes tipos de tintas *inkjet* que se caracterizan por utilizar pigmentos inorgánicos, materias primas inorgánicas y/o fritas como componente sólido que aporta el efecto estético buscado, y solventes orgánicos como componente líquido.

30 Existen en el mercado muchas formulaciones de tintas *inkjet* preparadas a partir de combinaciones de diferentes solventes de naturaleza orgánica como son ésteres, glicol-éteres, hidrocarburos, etc. Su uso se debe a que confieren a la tinta velocidades de evaporación bajas, de forma que tienen poca tendencia a resecarse en los cabezales, que
35 habitualmente se encuentran a temperaturas entre 30 - 50°C y un comportamiento newtoniano requerido para poder ser aplicadas con cabezales de alta definición.

En lo que se refiere a la presente invención, la capa de tinta que hay que depositar sobre el soporte para constituir la membrana es del orden de 30 μm una vez sinterizada, es decir, 6 veces superior a la que se aplica actualmente para la decoración de baldosas cerámicas.

5 Este elevado espesor de tinta a depositar dificulta la utilización de tintas formuladas con los solventes mencionados anteriormente. Esto es debido a que tienen una temperatura de evaporación muy lenta y también una temperatura de descomposición muy elevada, lo cual provoca tiempos de secado de pieza elevadísimos y la aparición de defectos en la capa cocida.

10

Por este motivo, se ha trabajado en el formulado de las tintas necesarias utilizando como líquidos agua y líquidos miscibles con agua como son glicoles. De esta manera, la novedad en la formulación de las tintas reside en la utilización de compuestos inorgánicos de naturaleza cerámica como componentes sólidos y en la utilización de agua y glicoles y/o

15 mezclas de ambos como componentes líquidos.

15

Desde el punto de vista aplicativo, la novedad de la presente invención reside en el uso de la tecnología de impresión digital para efectuar la deposición de las tintas desarrolladas en base acuosa que componen las capas de una membrana de separación de gases. Se

20 entiende que las necesarias modificaciones de la configuración y posición de los cabezales adaptándolos a las diferentes formas geométricas de las membranas a recubrir son evidentes para un experto en la materia.

20

De acuerdo con sus características estructurales, las membranas inorgánicas capaces de

25 realizar la separación de gases pueden dividirse en dos categorías, que pueden tener un impacto significativo en su rendimiento como separadores y/o reactores: membranas densas y membranas porosas. Estas últimas se caracterizan por la presencia de poros o huecos que pueden ser rectos a través del espesor de la membrana o pueden estar interconectados con elevada tortuosidad, lo que está directamente influenciado por el

30 método de preparación. Tanto las membranas densas como las porosas pueden depositarse sobre soportes porosos, con el propósito de reducir el espesor de membrana y aumentar la resistencia mecánica. Cuando la capa de separación y el soporte diseñado presentan una estructura y composición homogénea en la dirección del espesor de la membrana, toman el nombre de membranas simétricas (también toman este nombre

35 cuando son auto-soportadas, es decir, no existe soporte poroso). Alternativamente, si la

30

35

capa de la membrana y la estructura del soporte tienen diferente microestructura y/o composición se habla de membranas asimétricas.

A continuación, se detallan las principales características de los diferentes tipos de membrana de separación de gases empleados:

- 5 a) *Membranas inorgánicas porosas*: Dentro de este tipo de membranas se engloban: (1) membranas mesoporosas ($25 \text{ nm} > \text{radio de poro} > 2 \text{ nm}$), que presentan separación tipo Knudsen a alta temperatura y que es proporcional a $(M_1/M_2)^{0.5}$, siendo M_1 y M_2 los pesos moleculares de las especies a separar; y (2) membranas microporosas (radio de poro $< 1 \text{ nm}$), donde la separación depende del tamaño y la forma de poro, de la interacción
10 entre las moléculas y la superficie del poro.

En las membranas de sílice, la separación se consigue principalmente gracias al efecto de tamizado que se produce a través de poros irregulares definidos principalmente por seis tetraedros SiO_2 conectados con un tamaño medio de aproximadamente 3 \AA . Actualmente, el interés en este tipo de membranas se centra en la separación de H_2 y la pervaporación,
15 donde es posible lograr simultáneamente valores elevados de flujo y selectividad (en operación a temperaturas entre 200 y $600 \text{ }^\circ\text{C}$), aunque presentan serios problemas de estabilidad de los materiales bajo condiciones hidrotermales.

Las membranas basadas en zeolitas que, por definición, son aluminosilicatos microporosos cristalinos compuestos de TO_4 siendo $T = \text{Si, Al}$ con unidades primarias tetraédricas con
20 átomos de oxígeno conectando los tetraedros vecinos, están cosechando un considerable interés debido a su extraordinaria estabilidad hidrotermal y su potencial para alcanzar altas selectividades y valores de permeación de H_2 a temperaturas de trabajo de entre 200 y $600 \text{ }^\circ\text{C}$. El principal inconveniente de estas membranas es la reducción en los valores de permeabilidad y selectividad originados por imperfecciones microestructurales y la
25 dificultad en la disminución del espesor de membrana. La presente invención resuelve este problema planteado ya que se consiguen membranas que no tienen imperfecciones y el espesor es más controlable.

- b) *Membranas metálicas densas para la separación de hidrógeno*: Muchos metales presentan alta permeabilidad de hidrógeno, particularmente los metales de transición de
30 los grupos IV, V y el Pd. Por ejemplo, el transporte de hidrógeno a través de las membranas de Pd puede dividirse en diferentes etapas: (1) difusión de hidrógeno a la superficie metálica de la membrana en el lado de la alimentación; (2) adsorción de hidrógeno en la superficie; (3) disociación de las moléculas de hidrógeno e incorporación en el metal; (4) difusión de los protones en la estructura y de los electrones en las bandas electrónicas; (5)
35 regeneración de las moléculas de hidrógeno en el lado permeado; (6) desorción de la

molécula de hidrógeno; (7) difusión de la molécula de hidrógeno desde la superficie, asumiendo un soporte poroso. El flujo de hidrógeno está fuertemente limitado por el espesor de membrana. Por tanto, los esfuerzos en investigación se centran en el desarrollo de la deposición de capas finas de Pd (y sus aleaciones) sobre un soporte poroso, que confiere la resistencia mecánica requerida. Las aleaciones de Pd incrementan la permeación al H₂ y evitan el fenómeno de fragilización por hidrógeno. Algunos de los materiales utilizados en las aleaciones son Ru, Rh, Ni, Cu y Ag.

c) *Membranas cerámicas iónicas densas*: Este tipo de membranas están basadas en conductores mixtos iónicos, que son capaces de transportar simultáneamente electrones e iones a través de su estructura, o en mezclas de dos tipos de fases cristalinas, una que transporta predominantemente iones y otra que transporta predominantemente electrones o huecos electrónicos. Dentro de los materiales constituyentes de estas membranas podemos encontrar: (1) conductores iónicos de oxígeno: conducen iones oxígeno compensados por el transporte en sentido inverso de los electrones y, (2) conductores protónicos: que son capaces de transportar protones a través de su estructura, y la electroneutralidad se consigue mediante la conducción de electrones y, en algunos casos, de iones oxígeno. La ventaja que presentan este tipo de membranas frente a las anteriores es que tienen permselectividad infinita.

En la presente invención se describe un procedimiento para la fabricación de membranas basado en impresión digital por chorro de tinta. Se ha descubierto que utilizando esta tecnología es posible fabricar capas funcionales con una configuración que maximiza la permeación del gas, dada la mejorada difusividad del gas a separar a través de dichas capas funcionales estructuradas. Para el caso de membranas basadas en conductores mixtos iónicos y electrónicos, se pueden introducir también intercapas porosas que permiten maximizar la actividad catalítica para el intercambio gaseoso, de manera que se mejora la permeabilidad total de la membrana. Asimismo, esta tecnología, gracias a la combinación y estructuración única de varios materiales durante la impresión digital, hace posible mejorar la estabilidad química de la membrana frente a la interacción y degradación en operación con gases industriales.

A continuación, se ofrece con mayor detalle el mecanismo de funcionamiento de dos tipos de membranas basadas en conductores iónicos: (a) de protones, para la separación de hidrógeno; (b) de iones oxígeno, para la separación de oxígeno gaseoso. Asimismo, se proveen ejemplos de materiales constituyentes y de procesos industriales que pueden albergar la tecnología basada en módulos de membranas cerámicas:

(a) Membranas cerámicas iónicas densas para separación de hidrógeno

La separación de hidrógeno se puede llevar a cabo utilizando membranas cuya capa funcional es una capa densa compuesta por materiales cerámicos con capacidad de conducción de protones a través de su red cristalina a altas temperaturas (300-1000 °C). Si la membrana únicamente posee capacidad de transporte protónico y no de portadores electrónicos, la separación puede realizarse mediante la aplicación de un potencial eléctrico entre ambos lados de la membrana. Por otra parte, si la membrana posee capacidad de transporte protónico y electrónico, la fuerza impulsora de la separación puede ser un gradiente de potencial químico o de presión. Existen pocos materiales reportados como conductores mixtos de electrones y protones, y en todos los casos se da una notable deficiencia tanto de la conductividad ambivalente ($\sigma_{\text{ion}} \cdot \sigma_{\text{el}}$) / ($\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}$) como de la estabilidad frente a la reacción con CO₂ para producir carbonatos. Los materiales conocidos con las mejores propiedades de conducción mixta son: BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O₃, La₆WO₁₂ y Ca_{0.05}Nd_{0.95}NbO₄. Otra alternativa de mayor potencial es el uso de mezclas de materiales (materiales compuestos o *composites*) que poseen, por separado, alta conductividad electrónica y alta conductividad protónica, y presentan, en conjunto, alta estabilidad termoquímica y compatibilidad. (Referencia: T. Scherb et al. Journal of Membrane Science 444 (2013) 276-284). Ejemplos de dichos composites son las combinaciones Ce_{0.8}Eu_{0.2}O_{2-δ} con BaCe_{0.8}Eu_{0.2}O_{3-δ}; o Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} con BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, como conductores electrónicos y protónicos, respectivamente. (Referencia M.E. Ivanova et al, Scientific Reports 6 (Nov. 2016) 34773).

El mecanismo de transporte de hidrógeno en conductores protónicos mixtos comprende una secuencia de pasos elementales (Figura 5.a). En primer lugar, es necesaria la adsorción de agua en las vacantes de la red cristalina para formar especies OH en distintas posiciones de la misma, y el transporte de los protones se realiza mediante el salto del protón a oxígenos vecinales. El flujo de protones es acompañado por un flujo de electrones o huecos electrónicos en el mismo sentido. Los procesos superficiales de oxidación/reducción y disociación del hidrógeno son catalizados por metales nobles y otros metales, (generalmente altamente sensibles a la presencia de compuestos azufrados) y materiales cerámicos en forma de partículas nanométricas.

Este tipo de membranas permiten separar hidrógeno de corrientes gaseosas como, por ejemplo, de reformado de hidrocarburos, con selectividades teóricas del 100% respecto a CO y CO₂.

(b) Membranas cerámicas iónicas densas para separación de oxígeno

La capa funcional de separación (ii) no porosa en este tipo de membranas densas cerámicas está compuesta generalmente por un material conductor mixto de electrones e iones de oxígeno en estado sólido, incluyendo en su estructura cristalina elementos alcalinotérreos, tierras raras y metales de transición como hierro y cobalto. Estos óxidos tienen deficiencia de oxígeno en su estructura y, gracias a estas vacantes de oxígeno en su red, es posible el mecanismo de difusión del ión oxígeno a través de la estructura cristalina. Los materiales más utilizados actualmente para esta aplicación tienen estructura cristalina del tipo perovskita, con composiciones tales como $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ o $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Sin embargo, el gran problema de este tipo de materiales es su baja estabilidad al estar sometidos durante largos periodos de tiempo a gradientes de concentración de oxígeno y, principalmente, al estar sometidos a la presencia de CO_2 en las condiciones de operación, produciéndose generalmente carbonatos de elementos alcalinotérreos (fenómeno de carbonatación). Con respecto a las membranas constituidas por dos tipos de fases cristalinas, una que transporta predominantemente iones oxígeno y otra que transporta predominantemente electrones o huecos electrónicos, recientemente se ha reportado que la combinación de óxido de cerio dopado con gadolinio con una espinela, libre de cobalto y de metales alcalinotérreos, como es el Fe_2NiO_4 , ha dado lugar a un material prometedor en cuanto a su actividad para la separación de oxígeno (J. Caro et al., *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50, 759.).

En la capa densa de las membranas cerámicas, el fenómeno de transporte (y separación) de oxígeno ocurre en las siguientes etapas consecutivas, esquematizadas en la Figura 5.b: Inicialmente, el oxígeno molecular (O_2) es adsorbido en la superficie de la membrana y a continuación es reducido y disociado para formar especies atómicas adsorbidas de oxígeno reducido. El ión oxígeno (O^{2-}) adsorbido se incorpora a una vacante de oxígeno de la red cristalina y se difunde mediante saltos a posiciones vecinales de vacantes de oxígeno de la red. Esta difusión del anión es acompañada por una contradifusión de electrones en sentido opuesto. Por último, los iones oxígeno son oxidados y recombinados en oxígeno molecular en la otra intercara de la membrana, y finalmente el O_2 se libera y se incorpora en la corriente de permeado.

El transporte intracristalino de oxígeno demanda temperaturas superiores a 650°C , y el equilibrio de cargas producido mediante el transporte de electrones o vacantes de oxígeno requiere que el material posea suficiente conductividad electrónica en las condiciones de operación de la membrana. La fuerza impulsora responsable del transporte de oxígeno a través de la membrana es la diferencia de presión parcial de oxígeno entre ambos lados

de la membrana. Este gradiente de presión puede realizarse aplicando vacío en el lado de permeado de la membrana o bien utilizando un gas de arrastre. De este modo, el flujo de oxígeno a través de una membrana viene determinado por la temperatura y la diferencia de presión parcial del oxígeno, además del espesor de la membrana.

5 Otro paso crucial en el proceso de separación de oxígeno en membranas de transporte iónico es el intercambio gaseoso. Las distintas etapas de transporte pueden ser limitantes y producir una disminución del flujo de permeación a través de la membrana. Entre las distintas razones posibles podemos destacar las siguientes: (1) el espesor de la capa selectiva de separación es muy pequeño, de manera que la difusión a través del sólido es
10 mucho más rápida que el intercambio gaseoso. Típicamente, esta dimensión crítica se denomina "longitud característica" y es el cociente entre el coeficiente de difusión y la constante cinética de la reacción de intercambio gaseoso superficial en las condiciones de operación y composición de gases en contacto con la superficie de la membrana; (2) La superficie de la membrana no posee actividad catalítica apreciable para la reacción de
15 activación de oxígeno; (3) Las atmósferas gaseosas en contacto con la superficie o superficies de la membrana desfavorecen la adsorción/desorción del oxígeno molecular y su evolución a través de la reacción $O_2 + 2e^- \leftrightarrow O^{2-}$.

Las membranas cerámicas de separación de oxígeno se ensamblan en módulos que pueden alimentarse del calor residual que se genera en industrias con procesos térmicos
20 de combustión u oxidación. Particularmente, las simulaciones realizadas sobre la integración de esta tecnología en procesos de oxidación señalan una eficiencia energética global de la planta muy superior a la que se tiene actualmente con las tecnologías convencionales de suministro de oxígeno. La oxidación consiste en la inyección de una corriente de O_2 de elevada pureza como comburente en los quemadores
25 de los hornos en lugar de aire, como se realiza en los procesos de combustión convencionales, alcanzando de esta forma temperaturas de llama más elevadas con menor consumo de combustible y logrando así un mayor rendimiento. El uso de comburentes ricos en oxígeno hace posible obtener gases de combustión con una composición que consiste principalmente en CO_2 y vapor de agua. La elevada concentración de CO_2 de los gases de
30 salida en el proceso de oxidación facilita la potencial separación del mismo. Por lo tanto, este proceso presenta la ventaja de facilitar la separación y captura de CO_2 , que puede ser posteriormente licuado, transportado y almacenado o utilizado en otros procesos industriales. Este concepto de proceso de combustión permite reducir al mínimo las emisiones de CO_2 y de NO_x , así como aumentar substancialmente la eficiencia energética
35 del proceso. Ejemplos de industrias intensivas en el uso de energía que emplean oxígeno son la industria del vidrio, incineradoras, manufactura de fritas, esmaltes y colorificios,

metalurgia, siderurgia, industria química, de refino y petroquímica. Uno de los sectores industriales en los que el uso de oxígeno hace posible la oxicomcombustión es el de fusión de vidrios y fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos. En este tipo de industrias, la necesidad de alcanzar temperaturas superiores a los 1500 °C en el interior de los hornos, para poder así fundir la mezcla de materias primas que se introduce, se consigue usando oxígeno en vez de aire en los quemadores de gas natural.

Las membranas de oxígeno también pueden aplicarse en el enriquecimiento del aire, de manera que se aumenta la concentración de oxígeno de 21% a valores superiores, típicamente por encima del 24%. Este aumento en la concentración es necesario en determinados procesos de combustión o de conversión química en los que el poder calorífico del producto a tratar, generalmente un combustible, es insuficiente como para mantener unas condiciones adecuadas de operación. Un ejemplo típico del enriquecimiento es el uso en cementeras que utilizan combustibles alternativos o incineran residuos durante la manufactura del clínker.

La oxicomcombustión apunta a ser una de las tecnologías más económicas para la captura de CO₂, siendo su principal inconveniente la elevada demanda de O₂ que presenta y el coste que la obtención de éste conlleva. El gran reto de esta tecnología se encuentra en la producción de O₂ para lograr suministrar las elevadas cantidades que se requieren. Actualmente, las únicas tecnologías disponibles a escala industrial capaces de producir grandes volúmenes de O₂ son la destilación criogénica del aire y las instalaciones de absorción en columnas de absorbentes sólidos (PSA-VP SA), esta última con menores capacidades de producción y, generalmente, con purezas de oxígeno inferiores al 95% en volumen. El inconveniente que presenta la destilación criogénica del aire es su elevado consumo energético. Para el caso de una central térmica este consumo puede llegar a suponer el 15% de su producción eléctrica, penalizando en un 10% la eficiencia global de la planta. Por tanto, la tecnología de membranas cerámicas densas basadas en conductores del ion oxígeno se postula como una alternativa especialmente interesante con la que se espera reducir la pérdida de eficiencia global en la planta de oxicomcombustión hasta el 5%, con una pureza teórica de oxígeno del 100%.

Entre las publicaciones que describen tipos de membranas de separación de gases en general, se puede citar: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 10, 4638-4663, April 22, 2009. *Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art:*

<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie8019032?src=recsys>

Entre las publicaciones que describen membranas de separación de gases porosas se puede citar: *Interceram - International Ceramic Review*, July 2018, Volume 67, Issue 4, pp 16–21| *Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation and Purification:*

<https://link.springer.com/article/10.1007/s42411-018-0023-2>

Entre las publicaciones que describen membranas de separación de gases densas se puede citar: *Chemical Communications* 39,2011. *Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications*:

5 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cc/c1cc13001c#!divCitation>

Ventajas de la tecnología de chorro de tinta para la deposición de las capas funcionales en membranas cerámicas de separación de gases.

10 La presente invención se refiere a un nuevo proceso de fabricación de membranas cerámicas utilizando, entre otras, la técnica de chorro de tinta (*inkjet*), de manera que se pueden obtener configuraciones y funcionalidades mejoradas. Por tanto, aporta una solución para mejorar el proceso de fabricación de membranas de separación de gases, así como su rendimiento (flujo de permeado) en condiciones de operación industriales y, consecuentemente, superar los inconvenientes del estado de la técnica; empleando
15 asimismo materiales que presentan una elevada estabilidad química y altas prestaciones en la separación de gases. En concreto, la aplicación digital por *inkjet* de las capas funcionales electrocerámicas hace posible: (a) la reducción de espesores, el ajuste fino de la estructura microporosa del sistema y la mejora de sus prestaciones finales, gracias a la alta resolución; (b) la aplicación sobre soportes no planos y con relieves, mejorando el diseño y funcionalidad del dispositivo, y minimizando el número de piezas defectuosas al ser una deposición sin contacto, (c) la automatización del proceso productivo, y (d) la fabricación en condiciones medioambientalmente amigables, al permitir el empleo de tintas en base acuosa.

25

Descripción de la invención

Las membranas de separación de gases densas (no porosas) o porosas de naturaleza cerámica (como los ejemplos descritos en la sección de antecedentes, en a y c) que se
30 obtienen según el procedimiento de la presente invención, comprenden, para su uso práctico, la siguiente configuración básica constituida por, al menos, los siguientes componentes:

(i) - Un soporte poroso (i), compatible con una capa funcional de separación, donde compatible significa que ambos componentes –soporte y capa funcional - presentan un
35 perfil de expansión similar en función de la temperatura y que no tenga lugar una reacción

entre ambas fases a altas temperaturas (800-1500°C) para dar lugar a terceras fases, que generalmente producen degradación y rotura de la membrana.

- (ii)- al menos una capa funcional de separación, densa o porosa, situada sobre el soporte poroso constituida por 2 o más tintas, (ii).

5

Que los materiales presenten un perfil de expansión similar significa que dilaten (se expandan y se contraigan) de manera alineada para evitar grietas, roturas, pandeamientos (combados) u otros defectos, en las membranas finales. Si dos materiales no tienen el mismo perfil de expansión o dilatación térmica, entonces su unión es inestable y el conjunto se rompe durante el calentamiento o enfriamiento.

10

Adicionalmente, las membranas preparadas por el procedimiento de la invención, pueden comprender las siguientes capas, entre otras:

- 15 (iii) - Una capa catalítica porosa, depositada sobre la capa funcional de separación (ii), que permite mejorar los procesos de incorporación y eliminación de los productos gaseosos,

- (iv) - Una intercapa porosa, depositada entre el soporte poroso (i) y la capa funcional de separación (ii), que tiene el objetivo de mejorar las etapas de intercambio gaseoso, en especial cuando el soporte poroso (i) no posee actividad catalítica ni permite llevar a cabo el transporte iónico.

20

La arquitectura básica de membrana comprende las capas (i) y (ii) (Figura 1). La geometría de la membrana en el módulo final puede ser plana, tubular o de cualquier otra geometría compleja que mejore las prestaciones del módulo, es decir, la termofluidodinámica, la resistencia a la presión, intercambio de calor y sellado apropiado del sistema.

25

Según una realización adicional, una membrana preparada por el procedimiento de la invención comprende las capas (i), (ii), (iii) y (iv) en el orden de secuencia (i), (iv), (ii) y (iii) (Figura 2). Generalmente, las propiedades de la capa (ii), (iii) y (iv) son bastante semejantes, si bien por lo general el área específica superficial de las capas (iii) y (iv) es considerablemente superior al de la capa (ii).

30

Según una realización adicional, opcionalmente, en una membrana preparada por el procedimiento de la invención también puede ser necesaria otra capa llamada intercapa porosa de amortiguación composicional, (v), situada entre el soporte (i) y la capa catalítica

35

porosa (iv), como nexo intermedio que amortigüe el cambio composicional, favoreciendo la deposición y estabilidad de las capas siguientes, como se observa en la Figura 3.

5 Según una realización particular, en una membrana preparada por el procedimiento de la invención puede ser necesaria otra capa no-porosa adicional (vi). Esta capa se sitúa entre la capa funcional de separación (ii) y la capa porosa de activación catalítica (iii), y sirve de protección de las capas (ii) y (iii) frente a posibles interacciones o reacciones de degradación en contacto con la capa (iii) o con los gases de operación en contacto con la capa (ii) (Figura 4). La capa no-porosa adicional (vi) debe permitir el transporte iónico y
10 electrónico, a la vez que ser compatible termo-químicamente con las capas adyacentes y con los gases con los que esté en contacto. La Figura 4 muestra un esquema de una membrana en el que se presenta la arquitectura y secuencia entre (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi).

15 De las posibles capas constitutivas de la membrana obtenida por el procedimiento de la invención:

- la capa (ii) puede ser densa o porosa.
- las capas (iii), (iv) y (v) son siempre porosas.
- la capa (vi) es densa.

20 En esta memoria la expresión “capa sinterizada” se refiere a cada una de las capas constituyentes de una membrana en su estado final, o sea, tal y como se obtiene después de las aplicaciones de las tintas correspondientes y un tratamiento térmico que produzca sinterización a una temperatura mínima de al menos 600°C en el caso de alguna capa como la capa (iii) y de membranas porosas, o de 800°C en el caso de membranas densas.

25

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de membranas cerámicas de separación de gases que comprende:

- la deposición sobre un soporte poroso (i); mediante la técnica de chorro de tinta de al menos una capa funcional de separación (ii) constituida por al menos dos tintas,
- 30 - al menos un tratamiento térmico, que produzca sinterización de la capa. y - una etapa de deposición de al menos, una capa porosa de activación catalítica (iii) sobre la capa funcional de separación (ii).

35 La presente invención se refiere, más específicamente, a un procedimiento para la fabricación de membranas cerámicas de separación de gases que comprende, al menos, las siguientes etapas:

(a) conformado de un soporte poroso (i) compatible con una capa funcional de separación (ii),

(b) deposición sobre el soporte (i), mediante la técnica de chorro de tinta, de al menos una capa funcional de separación (ii) constituida por al menos dos tintas y

5 (c) al menos un tratamiento térmico, que produzca sinterización, en el que la capa funcional de separación (ii) es depositada de manera que da lugar a una superficie:

- con degradados

- con patrones, o

10 con combinaciones de ambos.

“Compatible” significa que ambos componentes –soporte y capa funcional - presentan un perfil de expansión similar en función de la temperatura y que no tenga lugar una reacción entre ambas fases a altas temperaturas para dar lugar a terceras fases, que generalmente producen defectos y/o rotura de la membrana.

15

El término “degradado” tiene en esta memoria su significado habitual, es decir, un efecto de transición suave o progresiva entre distintos colores, o también un efecto de transición suave en una escala de tonalidades del mismo color, tal como una escala de grises.

Los degradados se pueden obtener en imagen, o sea, bidimensionales, 2D. Al utilizar varias tintas se tiene un “dibujo-patrón” en superficie (2D) por cada pasada o aplicación de tinta. Si se quiere también tener un patrón en el plano perpendicular a la superficie, (3D), hay que realizar más de una pasada o aplicación de tinta. Para este fin, la textura (reología) de las tintas debe ser similar. Tras el sinterizado cada tinta puede evolucionar de manera diferente y es posible que la “capa sinterizada” tenga diferentes texturas o relieves en el punto donde están aplicadas.

25

El término “patrón” se refiere a cualquier tipo de imagen o dibujo, con patrones geométricos con formas geométricas que se repiten, tal como un tablero de ajedrez en 2D con interconectividad de fases en sección, patrón fractal, patrón espiral y combinaciones de las mismas.

30 “Interconectividad de fases en sección” significa que, realizando un corte en la membrana fina, o en alguna de las capas que la componen, se puede ver que las fases cristalinas - que pueden estar separadas a nivel superficial-, se conectan en el interior entre ellas.

Es posible obtener un degradado o patrón al depositar las tintas de manera que se obtengan diferentes geometrías. Por ejemplo, al usar la técnica de impresión por chorro de tinta, al depositar las tintas, haciendo que los cabezales de impresión sigan un movimiento predeterminado se obtiene la geometría deseada.

5 Según realizaciones particulares, la etapa b) del procedimiento comprende deposición de, al menos, una capa fluida constituida por al menos dos tintas que cubre - sin dejar huecos libres de tinta - un área completa de la superficie del soporte poroso (i), y de modo que las dos tintas se aplican simultáneamente.

10 La etapa b) del procedimiento comprende, además, una etapa de deposición de, al menos, una capa porosa de activación catalítica (iii) sobre la capa funcional de separación (ii). La técnica utilizada para la deposición de la capa (iii) sobre la capa funcional de separación (ii) puede estar seleccionada entre recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por rodillo (*roller coating*) o serigrafía; deposición
15 física por vapor, pulverización catódica (*sputtering*), haz de electrones (*electron beam*), atomizado; aerografía; nebulizado (*spraying*) de suspensiones; y/o proyección térmica (*thermal spraying*), incluyendo *plasma spraying* y *spray pyrolysis*; impresión 3D, estereolitografía, inyección, impresión por chorro de tinta (*inkjet*) y combinaciones de las mismas, preferentemente es chorro de tinta (*inkjet*).

20 Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende, además, una etapa en la que se deposita una capa catalítica porosa (iv) situada entre el soporte poroso (i) y la capa funcional de separación (ii).

25 Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende, además, una etapa en la que se deposita una intercapa porosa de amortiguación composicional (v) entre el soporte (i) y la capa catalítica porosa (iv).

30 Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende, además, la deposición de una capa no-porosa adicional (vi) de protección entre la capa funcional de separación (ii) y la capa porosa de activación catalítica (iii).

Según otra realización particular, la etapa b) del procedimiento comprende, además, una etapa adicional en la que se deposita una capa catalítica porosa (iv) situada entre el soporte poroso (i) y la capa funcional de separación (ii). La técnica utilizada para la deposición de
35 la capa (iv) entre el soporte poroso (i) y la capa (ii) puede estar seleccionada entre las

técnicas citadas anteriormente para la preparación de la capa (iii). Preferentemente la técnica para depositar la capa catalítica porosa (iv) es impresión por chorro de tinta (*inkjet*).

5 Según otra realización particular la etapa b) del procedimiento comprende, además, otra etapa en la que se deposita una intercapa porosa de amortiguación composicional (v) entre la capa funcional de separación (ii) y la capa catalítica porosa (iv). La técnica utilizada para la deposición de la capa (v) entre la capa funcional de separación (ii) y la capa catalítica porosa (iv) puede estar seleccionada entre las técnicas citadas anteriormente para la preparación de la capa (iii) o (iv), y preferentemente la técnica para depositar la intercapa porosa de amortiguación composicional (v) es chorro de tinta (*inkjet*).

10 Según otra realización particular, la etapa b) del procedimiento descrito puede comprender, además, la deposición de otra capa no-porosa adicional (vi) (Figura 4). Esta capa (vi) está prevista para el caso particular de membranas basadas en capas de separación (ii) densas hechas de conductores mixtos iónicos-electrónicos. Esta capa (vi) se sitúa, en caso de estar presente, entre la capa funcional de separación (ii) y la capa porosa de activación catalítica (iii), y sirve de protección de las capas (ii) y (iii) frente a posibles interacciones o reacciones de degradación en contacto con la capa (iii) o con los gases de operación en contacto con la capa (ii). La capa no-porosa adicional (vi) debe permitir el transporte iónico y electrónico, a la vez que ser compatible termo-químicamente con las capas adyacentes y con los gases con los que esté en contacto. Esta capa suele ser más estable y con menor conductividad iónica que la capa funcional de separación (ii) lo que implica que su espesor debe ser normalmente menor.

20 La técnica utilizada para la deposición de la capa no-porosa adicional (vi) entre la capa funcional de separación (ii) y la capa porosa de activación catalítica (iii), puede estar seleccionada entre las técnicas citadas anteriormente para la preparación de la capa (iii) o (iv), y preferentemente es chorro de tinta (*inkjet*).

30 Según una realización adicional, una membrana preparada por el procedimiento de la invención comprende las capas (i) y (ii) y una o más de las capas (iii), (iv), (v) y/o (vi).

Cada capa opcional que puede estar formando parte de la membrana, por ejemplo, la capa (iii), (iv), (v) y/o (vi) puede ser depositada de forma que da lugar a un patrón, a degradados o a combinaciones de ellos, diferentes de los patrones o degradados o combinaciones obtenidos o previstos para las demás capas.

Según una realización particular del procedimiento descrito, en la etapa b), en cada aplicación de cada una de las capas (ii), (iii), (iv) y (v) y/o (vi) se utilizan al menos, 2 tintas distintas, de esta manera se obtienen los patrones y/o degradados deseados.

5 Según realizaciones particulares, la etapa b) del procedimiento comprende una sola aplicación o aplicaciones idénticas de las tintas que componen la capa o capas de la membrana (“aplicaciones idénticas” son las que mantienen el dibujo o patrón de la aplicación anteriormente realizada), es decir, la capa (ii) y, opcionalmente, alguna de las capas (iii), (iv), (v) y/o (vi). En este caso, tras un tratamiento térmico, el degradado o patrón
10 obtenido da lugar a una distribución de las distintas fases cristalinas y/o una distribución de la porosidad por ejemplo, entre tablero de ajedrez en 2D, mosaico con interconectividad de fases en sección, patrón fractal, patrón espiral y combinaciones de las mismas.

Según una realización particular adicional, la etapa b) del procedimiento comprende la
15 deposición de tintas siguiendo un modelo de aplicaciones distintas (“aplicaciones distintas” son las que dan lugar a un dibujo distinto del dibujo o patrón de la aplicación anterior). Es este caso se obtiene un patrón diferente en cada aplicación de tinta en las capas (ii), (iii), (iv) y (v) y/o (vi) tras un tratamiento térmico, y se obtiene un degradado en 3D a lo largo del eje z (perpendicular al plano de impresión), con geometría, por ejemplo, basada en
20 patrones piramidales, patrones cónicos o basada en sistemas porosos regulares como aquellos encontrados en zeolitas o polímeros de coordinación (MFOs).

Según realizaciones particulares adicionales, la etapa b) del procedimiento comprende la deposición de tintas con aplicaciones distintas que dan lugar a degradados o patrones que
25 comprenden zonas con distinta porosidad en una misma capa o de una capa respecto a otra.

Según realizaciones particulares adicionales, la etapa b) del procedimiento comprende la deposición de tintas siguiendo el modelo de aplicaciones distintas (como se han definido
30 anteriormente) que dan lugar a degradados o patrones que comprenden zonas con distinta capacidad conductora iónica y/o electrónica.

Estas zonas pueden tener formas, por ejemplo, de líneas, cuadrículas, segmentos, mosaicos, espirales y/o pilares individuales.

35

Según realizaciones particulares adicionales, la etapa b) del procedimiento comprende la deposición en áreas determinadas de tintas que comprenden dos o más conductores iónicos distintos.

- 5 Según realizaciones particulares, la etapa c) del procedimiento comprende un tratamiento térmico a una temperatura de al menos 800°C (temperatura mínima para que una capa sinterice), por ejemplo, a temperaturas entre 850 y 1650 °C.

10 De manera opcional, es posible realizar un tratamiento térmico después de cada aplicación de tinta en cada una de las capas mencionadas anteriormente.

Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza únicamente después de depositar una capa completa y no tras una o varias aplicaciones o “pasadas” con tintas.

Al menos un tratamiento térmico de una capa de la membrana debe ser capaz de producir sinterización de dicha capa.

- 15 Además, puede ser necesario un tratamiento térmico intermedio, por ejemplo, de secado, entre aproximadamente 50-120°C en aire.

Independientemente de que se hayan llevado a cabo tratamientos térmicos durante la obtención de la membrana, siempre es necesario, al menos, un tratamiento térmico final. Este tratamiento se realiza, por ejemplo, típicamente en aire o gas inerte en el intervalo de temperatura máxima durante el tratamiento entre 800 y 1650°C, con rampas de calentamiento y enfriamiento, por ejemplo, entre 3 y 15 °C/min.

Cómo se realice un tratamiento térmico depende del horno, de la carga, entre otros parámetros. Un tratamiento térmico, según la invención puede ser realizado por cualquier técnica conocida, preferentemente puede estar seleccionado entre tratamiento en horno eléctrico, horno de gas, horno de inducción, tratamiento por microondas, tratamiento por láser o combinaciones de los mismos. Se realiza normalmente en un horno eléctrico o de gas, en el que la transferencia de calor se realiza principalmente por radiación y convección. Los tratamientos térmicos después de cada aplicación de tinta se pueden realizar de manera convencional, a modo de ejemplo en un intervalo de temperatura entre 25 800 y 1650°C (preferentemente entre 1000 y 1500 °C), con una rampa de calentamiento 30 que depende del tipo de horno, de la carga y otros parámetros.

Según una realización particular, la capa porosa de activación catalítica (iii) se deposita después de haberse producido, al menos, un tratamiento térmico, y tras su deposición se vuelve a aplicar otro tratamiento térmico. Estos tratamientos (para la capa (iii)) se pueden 35

realizar en el intervalo de temperaturas entre 600 y 1100°C, para tener un control mayor del tamaño, morfología de poro y conectividad entre ellos.

5 Según el procedimiento de la presente invención, el conformado del soporte poroso (i) se puede realizar por una técnica seleccionada entre prensado uniaxial o isostático, extrusión o calandrado, colado en cinta (tape casting), colado convencional, recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por rodillo (*roller coating*) o serigrafía, deposición física por vapor, pulverización catódica (sputtering), haz de electrones (*electron beam*), nebulizado (*spraying*) de suspensiones, y/o proyección 10 térmica (*thermal spraying*), incluyendo plasma *spraying* y *spray pyrolysis*; impresión 3D, estereolitografía, inyección, impresión por chorro de tinta (*inkjet*) y combinaciones de las mismas, preferentemente prensado uniaxial, extrusión, calandrado, chorro de tinta (*inkjet*) y combinaciones de las mismas.

15 Según realizaciones preferentes el conformado del soporte poroso (i) se realiza de forma que se obtenga un soporte poroso (i) con porosidad entre 10 y 60% respecto al volumen total del soporte, medida por el método de saturación de poros con líquido basado en el principio de Arquímedes, preferentemente entre el 30 y 50%, y un espesor inferior a 2'5 mm, preferentemente entre 0,1 y 2mm.

20 Los materiales constituyentes del soporte poroso (i) empleados, que deben ser resistentes a altas temperaturas, tales como las temperaturas de sinterización, y compatibles mecánica y químicamente con los materiales constituyentes de la capa funcional de separación (ii), pueden estar seleccionados, por ejemplo, entre óxido de magnesio, espinelas de aluminio y magnesio, óxido de cerio dopado con al menos un metal lantánido, óxido de zirconio dopado con al menos uno de los siguientes elementos: Y, Mg, Sc o un metal lantánido; 25 óxido de titanio, nitruro de aluminio, aleaciones/superalaciones refractarias, materiales que contengan fases cristalinas que incluyan arcillas o silicatos de aluminio, silicato de magnesio, silicato de hierro, silicato de titanio o silicatos de elementos alcalinos o alcalino-térreos, perovskitas de hierro y combinaciones de los mismos, preferentemente óxido de magnesio, óxido de cerio dopado, óxido de zirconio dopado, silicatos de magnesio y 30 perovskita de hierro.

Además, según una realización particular del procedimiento de obtención de las membranas cerámicas, éste puede comprender una etapa de tratamiento térmico a 35 temperaturas entre 600 y 1200 °C (específico para el soporte poroso) tras el conformado del sustrato poroso (i), con el fin de eliminar la materia orgánica presente en las capas depositadas, y sinterizar y conectar químicamente las partículas cerámicas entre sí.

Sinterizar en este contexto significa comprimir térmicamente a través de mecanismos de recristalización a alta temperatura, por lo que se consigue con el tratamiento térmico a la temperatura adecuada. El tratamiento térmico tras el conformado inicial del sustrato poroso (i) es opcional, pero al final todas las tintas tienen que haber pasado por al menos un
5 tratamiento térmico, el cual es necesario para activar y estructurar las tintas.

De manera preferente, la capa funcional de separación (ii) del proceso descrito en la presente invención tiene un espesor inferior a 50 μm , preferentemente entre 2 y 50 μm , y más preferentemente entre 2 y 30 μm .

10

En particular, para la constitución de las capas funcionales de separación (ii) – tanto densas como porosas se necesita depositar un mínimo de dos tintas de distinta composición que comprenden, al menos:

- a) un sólido inorgánico,
- 15 b) un componente líquido y
- c) un aditivo de acondicionamiento (como por ejemplo dispersantes, conservantes, ligantes, tensoactivos, etc.).

En el caso de membranas densas, los sólidos inorgánicos constituyentes de la capa (ii) son
20 siempre sólidos cristalinos.

La capa (ii) en el caso de las membranas densas puede comprender una mezcla de 2 o más sólidos inorgánicos (fases cristalinas). En un ejemplo típico, la capa funcional (ii) es densa y tiene 2 fases cristalinas con conductividades diferentes, una es iónica y la otra electrónica.

25

En la fabricación de membranas cerámicas iónicas densas de separación de gases, la conductividad iónica mínima de la capa funcional (ii) es 1mS/cm y la conductividad electrónica mínima es 5mS/cm a una temperatura de 850°C.

30 Según una realización particular, en la fabricación de membranas cerámicas iónicas densas de separación de gases, la capa funcional de separación (ii) es una capa no porosa, donde los sólidos inorgánicos (a) de las tintas pueden estar seleccionados entre:

- los que dan lugar a capas conductoras del ión oxígeno,
- conductoras de protones o del anión hidruro (H^-),
- 35 - conductoras del ión carbonato,
- conductoras de metales alcalinos,

- conductoras electrónicas tipo n o p,
y combinaciones de las mismas,
preferentemente capas conductoras del ión oxígeno, de protones, conductoras electrónicas
tipo n o p y combinaciones de las mismas.

- 5 Algunos de estos sólidos son sólidos que una vez sinterizados dan lugar a una fase
cristalina mayoritaria seleccionada entre fluorita, perovskita, espinela, pirocloro y
combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, en la fabricación de membranas inorgánicas porosas de
separación de gases, la capa funcional de separación (ii) es una capa porosa, donde los
10 sólidos inorgánicos (a) de las tintas pueden estar seleccionados de forma que se obtengan
capas funcionales (ii) porosas seleccionadas entre matrices porosas cerámicas con
selectividad a H₂, CO, O₂, agua, hidrocarburos (tales como metano) y combinaciones de
las mismas. Según realizaciones particulares estos sólidos se basan en SiO₂, TiO₂, ZrO₂,
Al₂O₃, SiC, Nb₂O₃, silico-aluminatos (zeolitas), MgO, carbono y combinaciones de los
15 mismos.

En el caso de membranas porosas, no se forman fases cristalinas claras y se conocen
como membranas microporosas amorfas – a excepción de las membranas zeolíticas.

En una realización preferida particular, una vez depositada la capa funcional de separación
20 (ii) se somete a un tratamiento térmico (de sinterización) de entre 800 y 1500 °C, que da
lugar a una capa con espesor inferior a 30 µm, sinterizada y conectada químicamente con
las capas subyacentes. En el caso de membranas porosas, es posible que la temperatura
mínima del tratamiento térmico de sinterización sea 600 °C.

25 Según una realización preferente se lleva a cabo un tratamiento térmico después de
depositar una capa completa, en lugar de realizar un tratamiento tras una o varias
aplicaciones o “pasadas” con tintas.

Según la presente invención, cada una de las tintas utilizadas para las capas (iii), (iv) y (v)
30 comprende, al menos:

- (c) un componente líquido, y
- (d) un aditivo de acondicionamiento AA; (como por ejemplo dispersantes, conservantes,
ligantes, tensoactivos, etc.),
y opcionalmente comprende
- 35 (a) un sólido inorgánico SO,

(b) un aditivo fugitivo, AF, que se trata de un compuesto que se descompone durante la etapa de sinterización, dando lugar a la estructura porosa deseada o comprende tanto (a) como (b).

5 Los componentes (c) y (d) están siempre presentes en la formulación de cada una de las tintas constituyentes de las capas (iii), (iv) y (v), mientras que los componentes (a) y (b) pueden estar presente ambos a la vez o solo uno de ellos, es decir, el aditivo fugitivo (b) puede mezclarse en la tinta que contiene al sólido inorgánico (a), o bien puede constituir una tinta nueva junto con el componente líquido y el/los aditivo/s de acondicionamiento.
10 Preferentemente, el aditivo fugitivo comprende materiales seleccionados entre grafito, almidón, polimetilmetacrilato (PMMA), celulosa, PVA (alcohol polivinílico) PVB (Polivinil Butiral), nylon, bicarbonato amónico y combinaciones de los mismos, preferentemente PMMA y grafito, con tamaños de partícula seleccionados entre 0,1 y 5,0 μm , preferentemente entre 0,1 y 3,0 μm . Estos aditivos fugitivos son productos comerciales.

15

El aditivo fugitivo es un formador de poros, generalmente un sólido polimérico, carbonoso, vegetal o similar. Este aditivo se utiliza para dar porosidad a las capas porosas. Este aditivo fugitivo no es un aditivo de acondicionamiento.

20 El aditivo fugitivo (b) se puede eliminar con un tratamiento térmico entre 400 y 1100°C. Según una realización particular, el aditivo fugitivo (b) se puede eliminar con un tratamiento térmico entre 400 y 1100°C, con rampas de calentamiento y enfriamiento entre 3 y 15 °C/min.

25 Según la presente invención, para el caso de membranas cerámicas iónicas densas, cada una de las tintas utilizadas para la capa no-porosa adicional (vi) comprende, al menos:
a) un sólido inorgánico,
b) un componente líquido, y
c) un aditivo de acondicionamiento (como por ejemplo dispersantes, conservantes,
30 ligantes, tensoactivos, etc.).

Los sólidos inorgánicos (a) de las tintas de la capa no-porosa adicional (vi) están seleccionados entre los mismos sólidos inorgánicos constituyentes de la capa funcional de separación (ii).

La composición química de las capas comprende, por ejemplo, óxidos de metales, óxidos de metales dopados con distintos elementos, de modo que las fases cristalinas tengan la estructura deseada, tal como se ha explicado para la fase cristalina mayoritaria en las capas (ii), (vi), etc.

- 5 Según realizaciones particulares, cada una de las capas (ii), (iii), (iv), (v) y (vi) tras el sinterizado comprende al menos 2 fases cristalinas inorgánicas distintas, están seleccionadas entre fluorita, perovskita, espinela, pirocloro y combinaciones de las mismas.

En el procedimiento de la invención el componente sólido de las tintas está presente en un porcentaje en peso entre el 20 y 55%, preferentemente entre 25 y 45% con respecto al
10 peso total de la tinta.

Según se describe en la presente invención, en los casos en los que se depositan las capas porosas (iii), (iv) y (v) descritas anteriormente, estas capas depositadas presentan una porosidad entre el 20 y el 60% respecto al volumen de cada una de las capas, preferentemente entre 20 y 40% respecto al volumen de cada una de las capas, constituida
15 con poros con un tamaño promedio comprendido entre, preferentemente, 0,1 y 5 μm , y un espesor en cada capa de entre 5 y 100 μm , preferentemente entre 20 y 60 μm . Opcionalmente, y preferentemente, se puede realizar una última etapa de tratamiento térmico a la membrana final después de la deposición de todas las capas a temperaturas comprendidas entre 650 y 1500 $^{\circ}\text{C}$. En la membrana final, las partículas que forman la
20 estructura porosa de la membrana (una membrana, aunque sea una membrana densa, tiene o puede tener una estructura porosa, ya que - si están presentes-, las capas (iii), (iv) y (v) son porosas) pueden tener un tamaño de grano promedio comprendido, preferentemente, entre 0,05 y 2,0 μm , y la membrana puede tener un espesor de entre 20 y 60 μm tras el tratamiento térmico de sinterizado. Se necesita que todas las capas
25 depositadas sean sometidas, al menos, a un tratamiento térmico. Dicho tratamiento depende del tipo de horno, de la carga y del tamaño y geometría de la membrana, así como de la capa que se desea sinterizar (por ejemplo, normalmente, la capa (iii) se lleva a 1000 $^{\circ}\text{C}$, mientras que las capas funcionales se llevan a temperaturas mayores.

- 30 Según realizaciones particulares, la capa (iii) se aplica tras haber sinterizado el resto de la membrana, y sus capas, a la temperatura máxima. Por tanto, la temperatura de sinterizado de la capa (iii) suele ser sensiblemente inferior a la temperatura máxima del sinterizado de la capa (ii).

Según el procedimiento de la invención, el componente líquido de las tintas, para cualquiera de las capas, puede estar seleccionado entre agua, glicol, glicoleter, solventes alifáticos (por ejemplo, ésteres con número de carbono superior a 10 (preferentemente entre 10 y 35) y combinaciones de los mismos, y de manera preferente es agua.

- 5 El componente líquido de las tintas está presente en un porcentaje en peso entre el 15 y 80%, preferentemente entre el 25% y el 70% con respecto al peso total de la tinta.

Según el procedimiento de la invención, los aditivos de acondicionamiento de las tintas, que comprenden dispersantes, conservantes, ligantes, tensoactivos y/o combinaciones de los mismos, están presentes en un porcentaje en peso entre el 0.5 y 25%, preferentemente
10 entre el 2 y el 20% con respecto al total de la tinta.

Según la presente invención, para el caso de membranas cerámicas iónicas densas, puede haber un paso adicional en el procedimiento para la preparación de las capas porosas (iii), (iv) y (v), que mejora su funcionalidad. Según una realización posible, el procedimiento de
15 obtención de la capa de activación catalítica (iii) puede comprender, al menos, una etapa de incorporación – después de la etapa c) - de un catalizador en la superficie de las partículas de la capa porosa previamente preparada, preferentemente, por aplicación *inkjet*. La deposición se hace por inmersión de la membrana final, ya sinterizada (tras el/los
20 tratamiento/s térmico/s) en una disolución con un precursor, que accede a todas las capas porosas (por lo que quedaría el catalizador incluido en todas las capas porosas). El catalizador se introduce mediante una técnica seleccionada entre impregnación o infiltración de disoluciones líquidas de precursores de los metales comprendidos en la composición final de catalizador; infiltración de una dispersión de nanopartículas del catalizador; deposición en fase vapor mediante técnicas PVD o CVD y combinaciones de
25 las mismas.

Esta etapa de incorporación del catalizador se puede llevar a cabo en 2 pasos, es decir, introducir un primer elemento (metal), y luego, de manera consecutiva, otros metales o combinaciones de ellos utilizando las técnicas enunciadas en el párrafo anterior. Es de práctica habitual realizar un tratamiento térmico de secado (T comprendida entre 100-200
30 °C, entre 0,5-8 h) tras la incorporación del primer elemento y antes de la incorporación del segundo. Hacerlo en 2 pasos puede ser ventajoso en algunos casos ya que puede permitir modificar o promover preferentemente la superficie de las nanopartículas del compuesto basado en el primer elemento sin producir ningún efecto en el interior de dichas nanopartículas. Además, según una realización particular, el procedimiento de obtención

de una capa de activación catalítica puede comprender, además, una segunda etapa de tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 450 y 1100 °C. Este es otro tratamiento térmico específico de esta activación catalítica. La atmosfera puede variar entre aire, inerte o H₂ y el tiempo entre 0,5 y 36h.

5

La aplicación de las distintas capas requiere de espesores en sinterizado del orden de 30 µm, es decir, 6 veces superiores a los que se aplican actualmente para la decoración de baldosas cerámicas (figura 6). Dicho espesor condiciona el tipo de componente líquido que puede emplearse, debiéndose evitar los solventes de evaporación muy lenta y con temperaturas de descomposición muy elevadas, que provocan altos tiempos de secado de pieza y la aparición de defectos en la capa sinterizada. Por esta razón, en una realización preferente, las tintas aplicadas por la tecnología de impresión por chorro de tinta se formulan empleando como componente líquido agua, glicoles, glicoleter o combinaciones de ambos, ya que son miscibles.

10
15

A modo de ejemplo, la composición de las membranas cerámicas puede ser la siguiente:

(a) Membranas cerámicas iónicas densas para separación de oxígeno. Cualquiera de las capas, porosas y densas, constituyentes de las membranas cerámicas de separación de O₂ pueden estar formadas al menos por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas (*composites* conductores iónicos mixtos):

a.1) una primera fase que se compone de óxido de zirconio u óxido de cerio, substituido parcialmente- el zirconio o el cerio -, preferentemente entre un 10-30% molar, por al menos un elemento seleccionado entre Y, Sc, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, preferentemente Y, Gd, Sm, Tb y combinaciones de los mismos, dicha primera fase tiene estructura cristalina del tipo fluorita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm a 850 °C;

a.2) una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo espinela, que comprende, al menos, un elemento seleccionado entre Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mn y combinaciones de los mismos, preferentemente Fe, Ni, Co, Mn y combinaciones de los mismos, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm a 850 °C.

Otro ejemplo de membranas para la misma aplicación: (b) (membranas cerámicas iónicas densas para separación de oxígeno), cada una de las capas porosas y densas pueden estar formadas al menos por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

30
35

b.1) una primera fase que comprende óxido de zirconio u óxido de cerio, substituido parcialmente (10-30% molar) el cerio o el zirconio por al menos un elemento seleccionado entre Y, Sc, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, preferentemente Y, Gd, Sm, Tb y combinaciones de los mismos, dicha primera fase tiene estructura cristalina del tipo fluorita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm a 850 °C;

b.2) una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo perovskita, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre lantánidos, Fe, Ni, Co, Cr, Mn y combinaciones de los mismos, preferentemente entre Fe, Mn y combinaciones de los mismos, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm a 850 °C.

También se pueden emplear composites en las capas constituyentes de las membranas cerámicas de separación de H₂. Un ejemplo de membrana separación de H₂ es, tal y como se apunta en la realización particular de la aplicación (c) (membrana cerámica iónica densa de separación de hidrógeno):

c.1) una primera fase que comprende cerato o zirconato de bario dopado (15-20% molar) por al menos un elemento seleccionado entre Gd, Y, Eu, Yb y combinaciones de los mismos. y tiene estructura cristalina del tipo perovskita y una conductividad protónica superior a 0,01 S/cm a 600°C,

c.2) una segunda fase que comprende un óxido de cerio o zirconio, substituido parcialmente (10-30% molar) por al menos un elemento seleccionado entre Y, Gd, Sm y combinaciones de ambos, y tiene estructura cristalina del tipo fluorita, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

La elevada resolución de la tecnología *inkjet* posibilita la realización de patrones con distintas tintas, con materiales diferentes que confieren funciones específicas, o mezclas de tintas, que permiten realizar degradados progresivos, por ejemplo, con la finalidad de conseguir selectividades a distintos productos de una manera integrada y/o maximizar la permeabilidad, respectivamente. Estos degradados se obtienen tras una o más aplicaciones de las tintas. Estas aplicaciones (o pasadas), pueden ser aplicaciones idénticas (mismo dibujo o patrón) obteniendo patrones en 2D (ver figura 8) o pueden ser varias aplicaciones diferentes, obteniendo así patrones en 3D (ver figura 9) y gracias a las distintas fases cristalinas y/o porosidad de las capas donde se aplican. Estos patrones consiguen que la permeación de las membranas sea mayor ya que maximiza la conductividad ambipolar de la membrana en su conjunto.

Por ejemplo, para membranas de oxígeno basadas en *composites* conductores iónicos mixtos, en la capa funcional de separación densa, (ii), es posible realizar patrones que maximicen la cantidad de la fase conductora iónica (la que finalmente determina la permeabilidad total) a la vez que aseguren la conectividad y buena distribución de la fase conductora electrónica, de manera que se optimiza la permeabilidad total. La Figura 8.a muestra un patrón en el que, sobre una matriz de tinta compuesta por un conductor iónico (p.ej. $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$) se han dibujado líneas con una tinta de un conductor electrónico (p.ej. $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$). Del mismo modo, sería posible realizar otro tipo de trazos sobre la matriz conductora iónica, como cuadrículas, segmentos (*Journal of Membrane Science*, 486 (2015) 222-228), mosaicos, espirales y/o pilares individuales con la tinta conductora electrónica o con mezclas de las dos tintas, de forma que se garantice la continuidad de ambas fases y, por tanto, el intercambio iónico y electrónico. Este mismo tipo de patrones puede ser realizado en el resto de capas que constituyen la membrana.

Otro tipo de ejemplo para estas membranas es la posibilidad de conseguir distribuciones de tintas que dan lugar a patrones y/o degradados de acuerdo con el uso que se pretenda dar a las membranas. Una realización particular, comprende la deposición en áreas determinadas de dos o más conductores iónicos distintos, como, por ejemplo, un conductor preferente del ión oxígeno y un conductor preferente del protón, en una distribución de tintas de tipo tablero de ajedrez (Figura 8.b), o fractales (Figura 8.c). Se pueden combinar los siguientes conductores o tipo de material selectivo, (lo normal es que sean dos o tres en la misma membrana):

- Conductor ión oxígeno, conductor protónico, conductor ión carbonato, conductor metales alcalinos
- Conductor electrónico tipo n o p
- Cerámicas no oxídicas (p. ej. nitruros de titanio) o aleaciones permeables al hidrógeno (p. ej. aleaciones de Pd, V, Nb, Ta)
- Matrices porosas cerámicas (tras el sinterizado de la capa) con selectividad a: H_2 , CO, CO_2 , agua, metano o determinados hidrocarburos (olefinas, parafinas, aromáticos, etc.).

Este tipo de combinaciones permite ajustar con precisión la selectividad mixta de las membranas separadoras, posibilitando una distribución del tipo de conductor o material selectivo a lo largo de la membrana para adaptarse a las necesidades del proceso, por ejemplo, en reactores de membranas donde la inyección/extracción de gases debe ajustarse a lo largo de la longitud del mismo.

35

Ejemplos de resolución en volumen de la capa 3D

Debido a que la técnica *inkjet* es un sistema de deposición capa a capa, se puede realizar un tipo de patrón distinto en cada una de las aplicaciones de tinta (es decir, en cada "pasada" de los cabezales de inyección). De este modo, es posible fabricar estructuras multicapa muy bien definidas en capas 3D micrométricas, para obtener propiedades ajustadas de conducción en estado sólido o difusión por medios porosos. La Figura 9 muestra un ejemplo de arquitectura composicional piramidal multicapa realizada con distintas aplicaciones ("pasadas") de los cabezales de tinta, que puede lograrse modificando el patrón de diseño en cada una de las capas aplicadas.

5

La tecnología y cabezales *inkjet* existentes en la actualidad permiten la obtención de capas con espesor en cocido comprendido entre 3 y 15 μm por cada "pasada" con una resolución máxima de 400*1800 dpi.

10

El mismo tipo de estrategia se puede utilizar para ajustar las características de la porosidad con resolución lateral (2D - XY) o en profundidad (3D -z), de manera que en las capas (iii, iv y v) se pueden realizar degradados (en cortes transversales de la membrana) y con variaciones específicas en los planos 2D.

15

Este tipo de estructura 3D por deposición secuencial de capas con distintos patrones (dibujos) de tintas, permite ajustar la composición de las superficies en el volumen, de manera que se define la composición de la membrana (progresivamente) en función de los gases o condiciones presentes a ambos lados de la membrana. La finalidad de ello puede ser variable, por ejemplo, mejorar la permeabilidad a distintos gases o la selectividad, mejorar la estabilidad, ajustar las propiedades catalíticas, evitar bloqueo de poros o adsorción irreversible o promoción selectiva de la conductividad electrónica tipo n o p.

20

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

25

Con el procedimiento de la invención se consiguen membranas de conductividad mixta (basándonos en conductores iónicos) y aumenta considerablemente la permeabilidad de la membrana respecto a las membranas conocidas. Esto se consigue porque con la técnica *inkjet* es posible hacer capas que consiguen estas funcionalidades en 2D y en 3D.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Muestra una representación simplificada de una membrana con: (i) un soporte poroso, (ii) una capa de separación funcional de separación;

5 **Figura 2.** Muestra una representación simplificada de una membrana con (i) un soporte poroso, (iv) una capa catalítica porosa intermedia, (ii) una capa funcional de separación y (iii) una capa catalítica porosa superior de activación catalítica;

Figura 3. Muestra una representación simplificada de una membrana con:

- (i) un soporte poroso,
- 10 - (v) una intercapa porosa de amortiguación composicional, (iv) una capa catalítica porosa, (ii) una capa no porosa funcional de separación, y (iii) una capa superior de activación catalítica;

Figura 4. muestra un esquema de una membrana en el que se presenta la arquitectura y secuencia entre (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vi).

15 **Figura 5.** a) Representación de la separación de hidrógeno a través de membranas densas basadas en cerámicas con capacidad de transporte de protones y portadores electrónicos a alta temperatura. b) Representación de la separación de oxígeno a través de membranas densas basadas en cerámicas con capacidad de transporte de iones oxígeno y portadores electrónicos a alta temperatura.

20 **Figura 6.** Imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de una membrana cerámica permeable al oxígeno que presenta (i) un soporte poroso, (iv) una capa catalítica porosa, (ii) una capa no porosa de separación funcional.

Figura 7. Muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de una membrana cerámica permeable al oxígeno que presenta los componentes (i), (ii), (iii) y (iv), estando
25 las tres últimas capas constituidas por un material compuesto de dos fases cristalinas, una que conduce principalmente iones oxígeno y otra que conduce principalmente portadores electrónicos.

Figura 8. Ejemplos de diseño de capas funcionales realizadas con tecnología de impresión por chorro de tinta (*inkjet*): a) Líneas conductoras eléctricas sobre matriz conductora iónica;
30 b) Disposición en tablero de ajedrez de distintos conductores mixtos; c-d-e-f) Disposición en fractal de distintos conductores mixtos.

Figura 9. Ejemplo de diseño multicapa con arquitectura 3D piramidal.

Figura 10. Imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de una membrana cerámica iónica permeable al oxígeno preparada mediante tecnología

inkjet, en la que se observa un degradado en 3 etapas de la capa funcional densa (ii) obtenida mediante la mezcla de dos fases cristalinas distintas.

Figura 11. Imágenes de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de una membrana cerámica iónica permeable al oxígeno preparada mediante tecnología inkjet, en la que se observa un patrón 3D en la ubicación de los granos de dos distintas fases cristalinas (espinela y fluorita) a lo largo del eje paralelo al plano de impresión.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitantes de la misma.

10 **Ejemplos**

Ejemplo 1. Preparación de materiales y tintas

Sobre una cerámica avanzada porosa (soporte poroso (i) de óxido de zirconio dopado con ytrio con formador de poro de PMMA al que se le ha aplicado un tratamiento térmico de 1000 °C (2h), rampa 1°C/min), que actúa como soporte de la membrana y no presenta actividad catalítica, se han depositado las tintas T1 y T2, que originan las capas porosa (iv) y densa (ii) tras el sinterizado, respectivamente. Ambas tintas imprimibles se obtienen a partir de la combinación de tres tintas (A, B y C).

Los componentes líquidos utilizados para las tintas A, B y C han sido agua y glicol de cadena larga. Como agentes de acondicionamiento (dispersantes, conservantes, ligantes, tensoactivos, etc.) se ha utilizado un sistema de aditivos específico para el trabajo en base acuosa, que han permitido regular las propiedades de la tinta, facilitando la aplicación de la misma en altos espesores (requeridos para la aplicación) sin defectos de agarre al sustrato, grietas ni formación de irregularidades superficiales, logrando capas uniformes y lisas sobre el soporte cerámico.

Como ejemplos de dispersantes o mezcla de los mismos existen en el mercado, producidos y distribuidos por LUBRIZOL como por ejemplo Solsperse 13940, Solsperse 36000, Solsperse 32500, Solsperse 28000, Solsperse 19000, Solsperse 16000, Solsperse 39000 o sus respectivos codispersantes asignados como por ejemplo Solsperse 22000 y 5000.

Otros aditivos: glicoles como dietilenglicol, glicerina, 1,4 butanodiol, 1,4 ciclohexanodimetanol, 1,5 pentanodiol, 1,6 hexanodiol, ácidos policarboxílicos

Conservante: pueden ser antioxidantes como ácido ascórbico.

Ejemplos de ligantes: polímeros emulsionados como butil (met) acrilato, 2-etilhexil (met) acrilato, decil (met) acrilato, lauril (met) acrilato, estearil (met) acrilato, hidroxietil (met) acrilato, hidroxipropil (met) acrilato y poliglicoles, trietanolamina, metilpirrolidona, polivinilpirrolidona.

Tensioactivos convencionales: emulsificantes aniónicos y/o no iónicos tales como, por ejemplo, sales de amonio o metales alcalinos de alquilo, arilo, alquilaril sulfatos, sulfonatos o fosfatos; ácidos alquil sulfónicos; sales de sulfosuccinato; ácidos grasos; monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados, y alcoholes etoxilados o fenoles.

Antiespumantes pueden ser, por ejemplo, copolímeros de bloque basados en óxido de etileno y propileno, p.e. Pluronic 127, Pluronic 123, Pluronic L61.

15

La composición de cada una de las tintas A, B y C es la siguiente:

La tinta A tiene en composición un sólido orgánico de alta superficie específica, siendo la composición la siguiente:

Tabla 1

<i>Tinta A</i>	<i>Porcentaje en peso</i>
Sólido Orgánico	10-30
Agua	15-35
Glicoles PEG 200 (polietilenglicol 200), DEG (dietilenglicol)	15-35
Dispersante: Polímero acrílico	2 - 20
Antiespumante: Polímeros y copolímeros de alkoxanos	0,1- 2
Tensioactivo: Siloxano modificado con poliéter	0,05-2
Conservante: Disolución de derivados de Isotiazolonas	0,01-0,05

20

- La tinta B tiene en composición un óxido cerámico de alta densidad, siendo su composición la siguiente:

Tabla 2

<i>Tinta B</i>	<i>Porcentaje en peso respecto al peso total de la tinta</i>
Óxido cerámico	30 - 45
Glicoles	15-35
Agua	15-35
Dispersante: Polímero acrílico	1 - 20
Antiespumante: Polímeros y copolímeros de alcoxanos	0,1- 2
Tensioactivo: Siloxano modificado con poliéter	0,05-2
Conservante: Disolución de derivados de Isotiazolonas	0,01-0,05

- Finalmente, la tinta C tiene en composición un pigmento a base de óxidos metálicos –fase cristalina conductora electrónica- de baja densidad, siendo su composición la siguiente:

Tabla 3

<i>Tinta C</i>	<i>Porcentaje en peso respecto al peso total de la tinta</i>
Pigmento	30 - 45
Glicoles PEG 200 (polietilenglicol 200), DEG (dietilenglicol)	15-35
Agua	15-35
Dispersante: Polímero acrílico	1 - 20
Antiespumante: Polímeros y copolímeros de alcoxanos	0,1- 2
Tensioactivo: Siloxano modificado con poliéter	0,05-2
Conservante. Disolución de derivados de Isotiazolonas	0,01-0,05

5 Cada una de estas tintas se ha preparado utilizando un molino de microbolas de los utilizados habitualmente en la fabricación de tintas inkjet. Para la obtención de las tintas catalíticas T1 y T2 se ha dosificado la cantidad establecida de cada uno de los preparados A, B y C, en los porcentajes recogidos en la Tabla 4, y se ha llevado a cabo un proceso de integración y homogenización (por ejemplo, agitación y molienda con micro-bolas cerámicas).

Tabla 4. Porcentaje en peso de los preparados que constituyen las tintas catalíticas

<i>Tinta Catalítica</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
T1-capa catalítica porosa (iv)	15-25	15-25	45-60
T2-capa de separación funcional densa (ii)	-	20-30	70-80

10 A continuación, la Tabla 5 especifica la composición aproximada de ambas tintas funcionales, así como sus principales características:

Tabla 5. Composición y propiedades de las tintas catalíticas T1 y T2

<i>COMPOSICIÓN</i>	
Contenido en Sólidos	25- 45 % respecto al peso total de la composición
Contenido en Líquidos	25-70%
Contenido en Aditivos	2-20%
<i>PROPIEDADES</i>	
Densidad	1.15 – 1.40 g/cm ³
Viscosidad en Condiciones de Disparo	13– 18 cP
Tamaño de partícula D99	0,8 – 1.5 μm
Tensión superficial	26 – 33 mN/m

Aplicación inkjet de las capas funcionales:

Las tintas preparadas se depositaron sobre soportes planos conformados con cerámicas avanzadas de óxido de zirconio dopado con un 3% molar de óxido de itrio que presentan alta porosidad (40 %) y permeabilidad al paso de gases como consecuencia de la combustión del agente fugitivo (microesferas de PMMA) presente en la formulación en un tratamiento térmico previo a 1100°C.

Estas tintas se pueden aplicar con diferentes cabezales piezoeléctricos diseñados para soportar el agua como solvente principal, como por ejemplo los Dimatix 1024 M, L, HF , PQRL. También los nuevos cabezales de Seiko y Kiocera son adecuados para estas tintas. De esta forma es posible aplicar una cantidad de tinta alrededor de los 100 gr/m² por barra de cabezales. Atendiendo a que en la actualidad tanto en las máquinas de *single pass* como los plotters se pueden instalar hasta 12 barras, es posible hacerse una idea de la cantidad de tinta que se puede llegar a descargar.

Ejemplo 2. Proceso de deposición (maquinaria, cabezales, parámetros de deposición, pasadas, etc)

En primer lugar se aplicó la tinta T1 sobre el sustrato cerámico disponible utilizando un cabezal HF de la firma Dimatix. En total se aplicaron 225 g/m² para lo cual fue necesario realizar un total de 3 pasadas de 75 g/m² cada una.

A continuación, se aplicó un total de 375 g/m² de la tinta T2, para lo cual fue necesario realizar un total de 5 pasadas de 75 g/m² cada una. Tras un proceso de secado a 100°C, se realiza un tratamiento térmico a 1450°C, consiguiéndose una membrana sinterizada, a la que finalmente se le hizo una deposición mediante la tinta T1 (para obtener la capa catalítica (iii)) y tras un secado, se sinteriza a 1100°C.

Ejemplo 3. Muestra preparada de igual modo que la descrita en el ejemplo 2, pero a la que se le ha infiltrado en el sustrato poroso una la disolución acuosa de nitrato de Pr y Ce, 1M. La membrana obtenida es conforme a la presente invención y tiene un soporte poroso (i), una capa funcional de separación no porosa de unas 100 µm de espesor (ii) y una capa porosa superior de activación catalítica (iii), conforme al esquema mostrado en la Figura 2.

Para evaluar las propiedades de separación de oxígeno de los compuestos objeto de estudio se dispone de un montaje experimental construido en cuarzo en el que analizar el comportamiento de diferentes membranas cerámicas.

El montaje de cuarzo consiste en un tubo con dos cámaras separadas por una membrana cerámica, no existiendo ningún punto de comunicación entre las dos cámaras debido a la densidad (ausencia de porosidad) de la membrana y al sellado realizado con juntas tóricas. Por un lado se alimenta una corriente rica en oxígeno, mientras que por el otro lado se hace circular un gas de arrastre o se induce el vacío. Esta diferencia de condiciones de contenido en oxígeno sirve de fuerza impulsora para que suceda la difusión de oxígeno desde el lado de alimentación-rechazo hacia el lado del permeado. Cuantificando mediante un cromatógrafo de gases el contenido en oxígeno en la corriente de permeado se determina el flujo de oxígeno que permea a través de la membrana bajo diferentes condiciones de temperatura, contenido de oxígeno en la cámara de alimentación y atmósferas agresivas en el permeado (presencia de CO₂ y SO₂).

La permeación de oxígeno se estudió en la membrana arriba descrita. Los ensayos de permeación y los estudios catalíticos fueron llevados a cabo en membranas con forma de disco de diámetro 15 mm y aproximadamente 1 mm de espesor. La temperatura de la reacción se controla mediante un termopar próximo a la membrana. La corriente de gas permeado se analizó empleando un micro-CG Varian CP-4900 equipado con tres módulos de análisis: Molsieve5A, PoraPlot-Q y CP-Sil. La tabla 6 muestra la permeación de oxígeno obtenida en mililitros (condiciones normales) por minuto y centímetro cuadrado (Nml·min⁻¹·cm⁻²) en función de la temperatura. Los resultados muestran que la membrana conforme a la presente invención presenta una mucho mayor permeación de oxígeno que una membrana preparada por prensado uniaxial de la misma composición que la capa (ii) de la membrana preparada conforme a la presente invención y sinterizada a 1450°C.

25

Tabla 6

Ejemplo	950 °C	900 °C	850 °C	800°C	700 °C
Chorro de tinta	--	--	0,45	0,2	0,075
Monolítica convencional	0,016	0,005	0,008	--	--

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de membranas cerámicas de separación de gases que comprende:
- 5 - la deposición sobre un soporte poroso (i); mediante la técnica de chorro de tinta de al menos una capa funcional de separación (ii) constituida por al menos dos tintas y
- al menos un tratamiento térmico, que produzca sinterización de la capa y
- una etapa de deposición de al menos, una capa porosa de activación catalítica (iii) sobre la capa funcional de separación (ii).
- 10
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, al menos, las siguientes etapas:
- (a) conformado de un soporte poroso (i); compatible con una capa funcional de
- 15 separación,
- (b) deposición sobre el soporte (i), mediante la técnica de chorro de tinta de al menos una capa funcional de separación (ii) constituida por al menos dos tintas y
- (c) al menos un tratamiento térmico, que produzca sinterización,
- en el que la capa funcional de separación (ii) es depositada de manera que da lugar a una
- 20 superficie:
- con degradados, o
- con patrones, o
- con combinaciones de ambos.
- 25
3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, además, una etapa en la que se deposita una capa catalítica porosa (iv) situada entre el soporte poroso (i) y la capa funcional de separación (ii).
- 30
4. Un procedimiento según una cualquiera de las la reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende, además, una etapa en la que se deposita una intercapa porosa de amortiguación composicional (v) entre el soporte (i) y la capa catalítica porosa (iv).
5. Un procedimiento según una cualquiera de las la reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende, además, la deposición de una capa no-porosa adicional (vi) de

protección entre la capa funcional de separación (ii) y la capa porosa de activación catalítica (iii).

5 6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 5, caracterizado porque comprende aplicar una o más de:

- la capa catalítica porosa (iv) cuando está presente,
- la intercapa porosa de amortiguación composicional (v) cuando está presente
- la capa no-porosa adicional (vi) cuando está presente,

10 se deposita utilizando una técnica seleccionada entre recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por rodillo (*roller coating*) o serigrafía; deposición física por vapor, pulverización catódica (*sputtering*), haz de electrones (*electron beam*), atomizado; aerografía; nebulizado (*spraying*) de suspensiones; y/o proyección térmica (*thermal spraying*), incluyendo plasma *spraying* y *spray pyrolysis*; impresión 3D, estereolitografía, inyección, impresión por chorro de tinta y
15 combinaciones de las mismas, preferentemente, chorro de tinta.

7. Un procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el conformado del soporte poroso (i) se realiza por una técnica seleccionada entre prensado uniaxial o isostático, extrusión o calandrado, colado en cinta (*tape casting*), colado
20 convencional, recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por rodillo (*roller coating*) o serigrafía, deposición física por vapor, pulverización catódica (*sputtering*), haz de electrones (*electron beam*), , nebulizado (*spraying*) de suspensiones, y/o proyección térmica (*thermal spraying*), incluyendo plasma *spraying* y *spray pyrolysis*; impresión 3D, estereolitografía, inyección, impresión por chorro
25 de tinta (*inkjet*) y combinaciones de las mismas.

8. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte poroso (i) comprende materiales resistentes a las temperaturas de sinterización y compatibles mecánica y químicamente con los materiales
30 de la capa funcional de separación (ii).

9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los materiales constituyentes del soporte poroso (i) están seleccionados entre óxido de magnesio, espinelas de aluminio y magnesio, óxido de cerio dopado con al menos un
35 metal lantánido, óxido de zirconio dopado con al menos uno de los siguiente elementos: Y, Mg, Sc o un metal lantánido; óxido de titanio, nitruro de aluminio,

aleaciones/superalaciones refractarias, materiales basados en arcillas o silicatos de aluminio, silicato de magnesio, hierro, titanio o elementos alcalinos o alcalino-térreos, perovskitas de hierro y combinaciones de los mismos.

- 5 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2, 8 o 9, caracterizado porque el soporte poroso (i) tiene una porosidad entre 10 y 60% respecto al volumen total del soporte, medida por el método de saturación de poros con líquido basado en el principio de Arquímedes y un espesor entre 0,1 y 2,5 mm.
- 10 11. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la capa funcional de separación (ii) comprende tintas que se componen de, al menos:
- (a) un sólido inorgánico,
 - (b) un componente líquido, y
 - (c) un aditivo de acondicionamiento.
- 15 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la capa funcional de separación (ii) es una capa no porosa.
- 20 13. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque los sólidos inorgánicos se seleccionan entre sólidos que dan como resultado una conductividad iónica mínima de la capa funcional (ii) sinterizada de 1mS/cm y una conductividad electrónica mínima es 5mS/cm a una temperatura de 850°C.
- 25 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los sólidos inorgánicos se seleccionan de forma que se obtengan capas funcionales de separación (ii) no porosas seleccionadas entre conductoras del ión oxígeno, conductoras de protones, conductoras del anión hidruro, conductoras del ión carbonato, conductoras de metales alcalinos, conductoras electrónicas tipo n o p, y combinaciones de las mismas.
- 30 15. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado porque los sólidos inorgánicos (a) están constituidos por una fase cristalina mayoritaria con estructura seleccionada entre fluorita, perovskita, espinela, pirocloro y combinaciones de las mismas.
- 35 16. Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la capa funcional de separación (ii) es una capa porosa.

17. Un procedimiento según la reivindicación 15 caracterizado porque el sólido inorgánico (a) está seleccionado de forma que se obtienen capas funcionales (ii) porosas seleccionadas entre matrices porosas cerámicas con selectividad a H₂, CO, O₂, agua, hidrocarburos y combinaciones de las mismas, preferentemente, dichos sólidos inorgánicos se basan en SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiC, Nb₂O₅, silico-aluminatos (zeolitas), MgO, carbono y combinaciones de los mismos.
18. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2, 11 o 12, caracterizado porque la capa funcional de separación (ii) tiene un espesor entre 2 y 50 μm.
19. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4 a 18, caracterizado porque el conjunto de tintas que dan lugar a las capas (iii), (iv) y (v) se compone de, al menos:
- (a) un sólido inorgánico,
 - (b) un aditivo fugitivo,
 - (c) un componente líquido, y
 - (d) un aditivo de acondicionamiento;
- donde los componentes (c) y (d) están siempre presentes en la formulación de cada una de las tintas constituyentes, mientras que los componentes (a) y (b) pueden estar presente ambos a la vez o solo uno de ellos.
20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el aditivo fugitivo (b) comprende materiales seleccionados entre grafito, almidón, PMMA, PVA, celulosa, PVB, nylon, bicarbonato amónico y combinaciones de los mismos.
21. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado porque el tamaño de partícula del aditivo fugitivo (b) está entre 0,1 y 5,0 μm.
22. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque el aditivo fugitivo (b) se elimina con un tratamiento térmico entre 400 y 1100°C, con rampas de calentamiento y enfriamiento entre 3 y 15 °C/min.
23. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4 a 22, caracterizado porque la porosidad de las capas (iii), (iv) y (v) está comprendida entre 20 y 60% respecto al volumen total de la capa y el espesor de cada capa de entre 5 y 100 μm.

24. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 23, caracterizado porque el conjunto de tintas que dan lugar a la capa no-porosa adicional (vi) comprende, al menos:

- 5 a) un sólido inorgánico,
b) un componente líquido y
c) un aditivo de acondicionamiento.

10 25. Un procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque los sólidos inorgánicos (a) se seleccionan de forma que la fase cristalina mayoritaria constituyente de la capa sinterizada tiene una estructura seleccionada entre fluorita, perovskita, espinela, pirocloro y combinaciones de las mismas.

15 26. Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque los sólidos inorgánicos están seleccionados entre los que dan lugar a capas conductoras del ión oxígeno, conductoras de protones, conductoras del ión carbonato, de metales alcalinos, conductoras electrónicas tipo n o p, cerámicas no oxídicas o aleaciones permeables al hidrógeno y combinaciones de las mismas.

20 27. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente sólido de las tintas está presente en un porcentaje en peso entre el 20 y 55%, preferentemente entre 25 y 45% con respecto al peso total de la tinta.

25 28. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente líquido de las tintas para una cualquiera de las capas está seleccionado entre agua, glicol, glicol-eter, solventes alifáticos y combinaciones de los mismos, en un porcentaje en peso entre el 15 y 80%, preferentemente entre el 25% y el 70% con respecto al total de la tinta.

30 29. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 11, 19 o 24, caracterizado porque los aditivos de acondicionamiento de las tintas, que comprenden dispersantes, conservantes, ligantes, tensoactivos y/o combinaciones de los mismos, están presentes en un porcentaje en peso entre el 0.5 y 25%, preferentemente entre el 2 y el 20% con respecto al total de la tinta.

30. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 29, caracterizado porque cada una de las capas (ii), (iii), (iv), (v) y (vi) tras el sinterizado comprende al menos 2 fases cristalinas inorgánicas distintas, seleccionadas entre fluorita, perovskita, espinela, pirocloro y combinaciones de las mismas.

5

31. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 30, caracterizado porque comprende generar un degradado o un patrón tras una aplicación o aplicaciones idénticas, en las capas (ii), (iii), (iv) y (v) y (vi) tras un tratamiento térmico que tiene una distribución en las distintas fases cristalinas y/o porosidad seleccionada entre tablero de ajedrez en 2D, mosaico con interconectividad de fases en sección, patrón fractal, patrón espiral y combinaciones de las mismas.

10

32. Un procedimiento para la fabricación de membranas cerámicas de separación de gases, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 31, caracterizado porque el degradado o patrón que se genera, tras más de una aplicación con diferente patrón, en las capas (ii), (iii), (iv) y (v) tras un tratamiento térmico es un degradado con arquitecturas en 3D seleccionadas entre cónicas, piramidales, espirales y combinaciones de ellas.

15

33. Una membrana cerámica obtenida mediante el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20

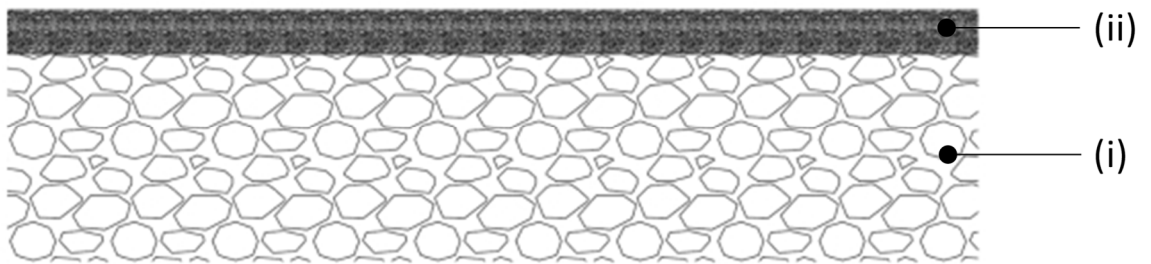


Fig. 1

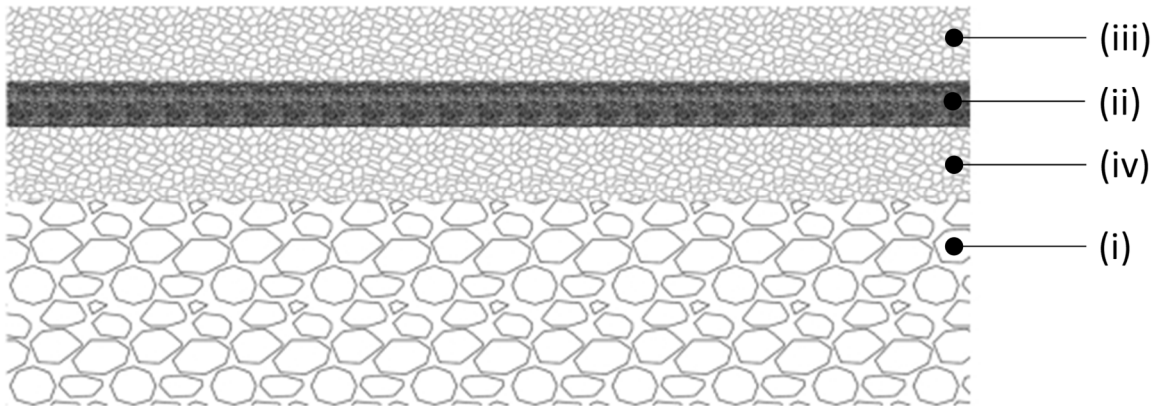


Fig. 2

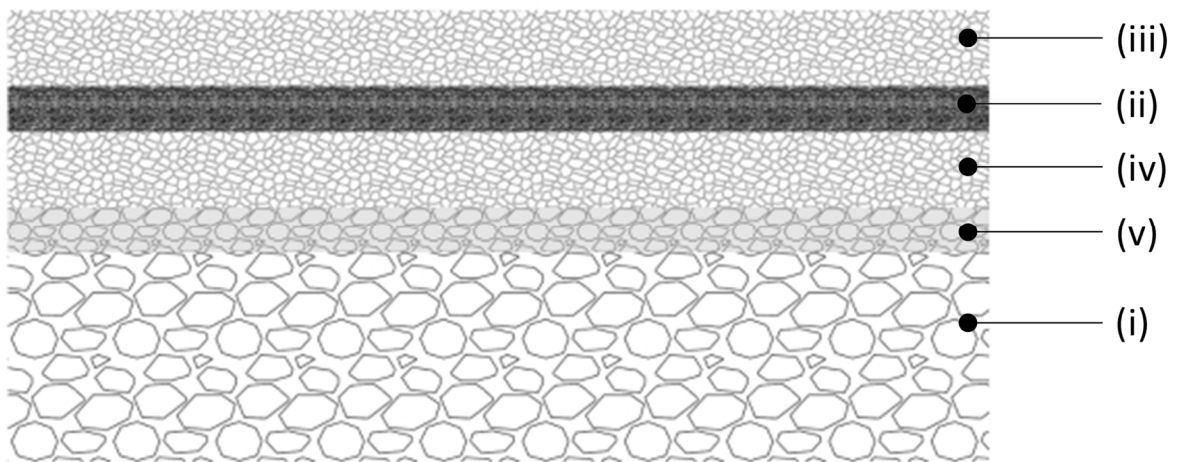


Fig. 3

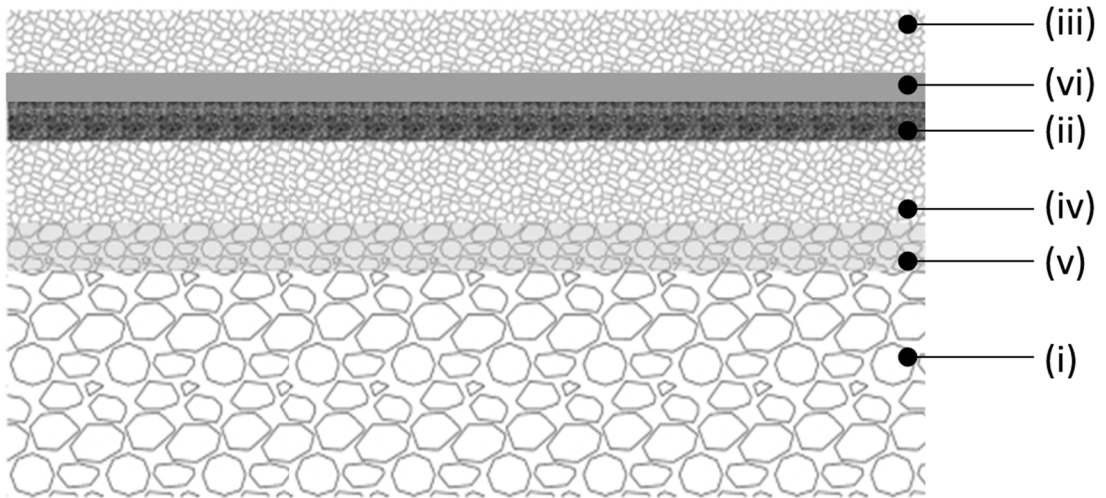


Fig. 4

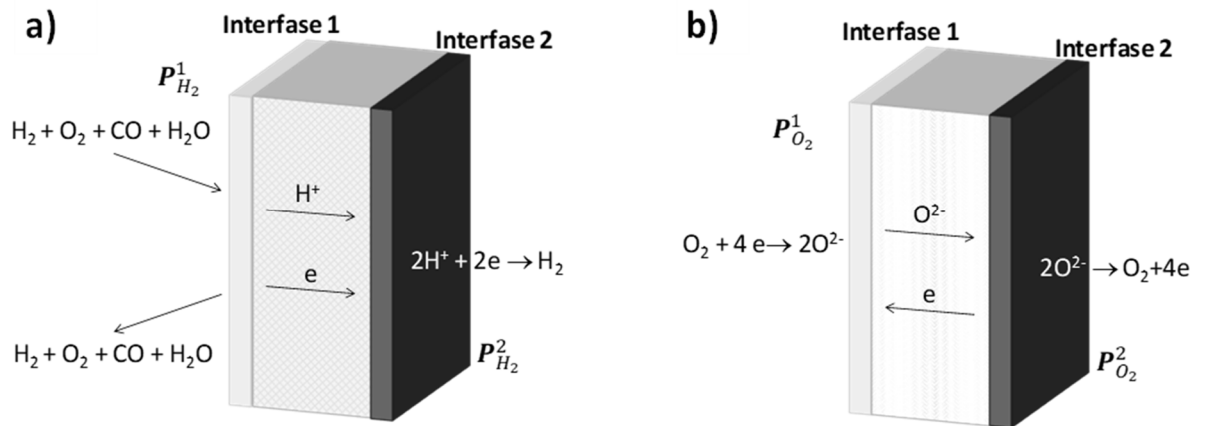


Fig. 5

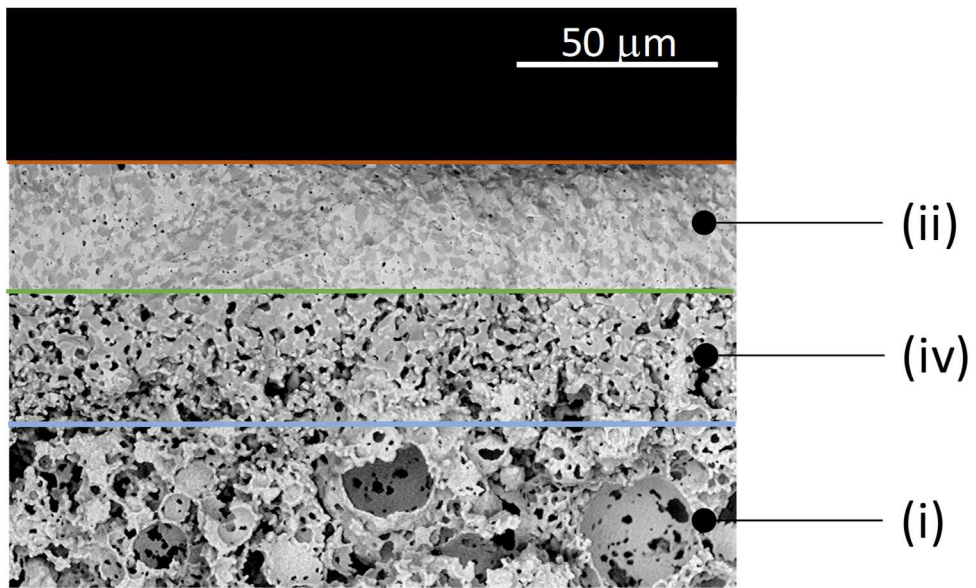


Fig. 6

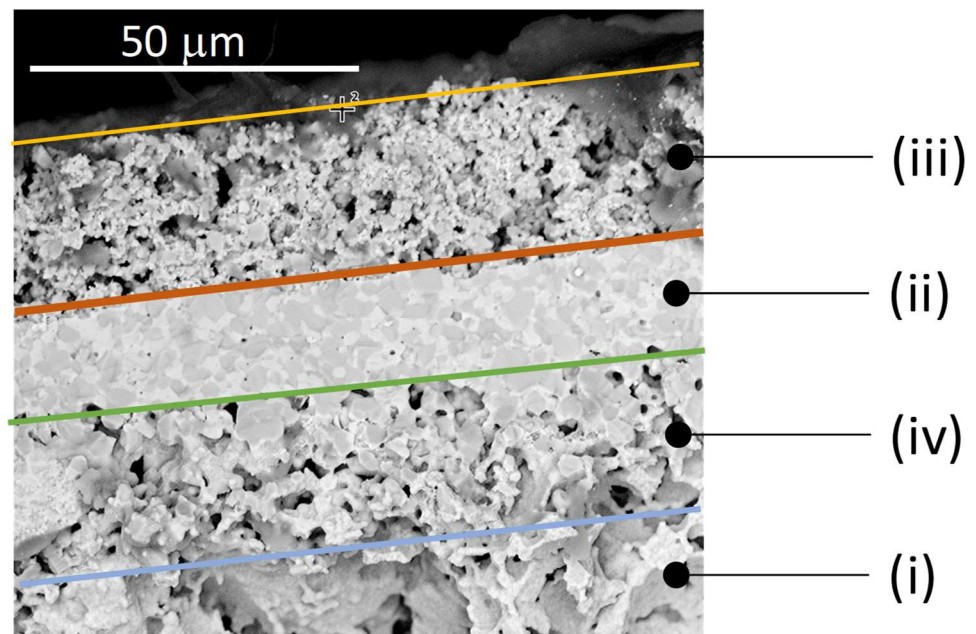


Fig. 7

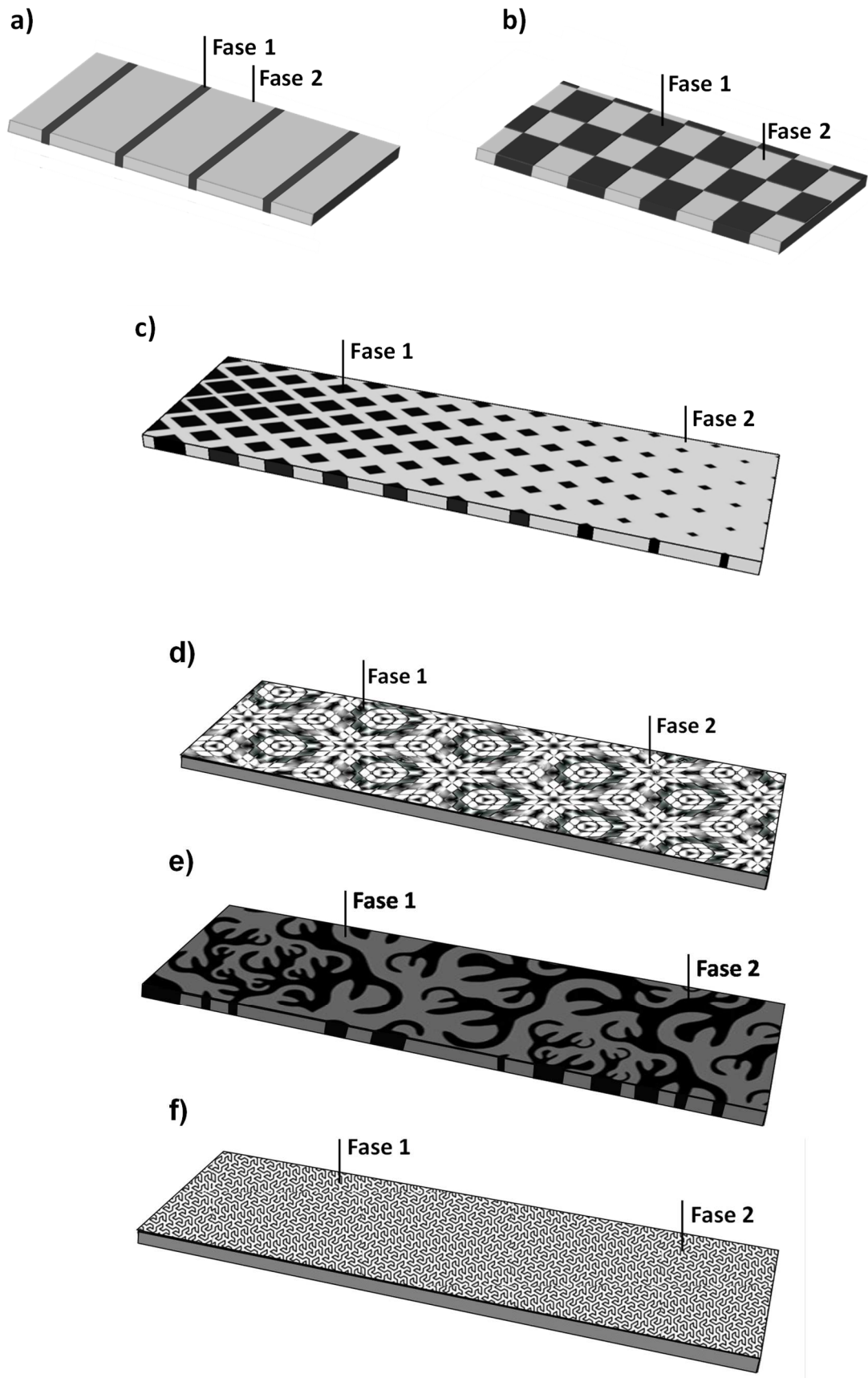


Fig. 8

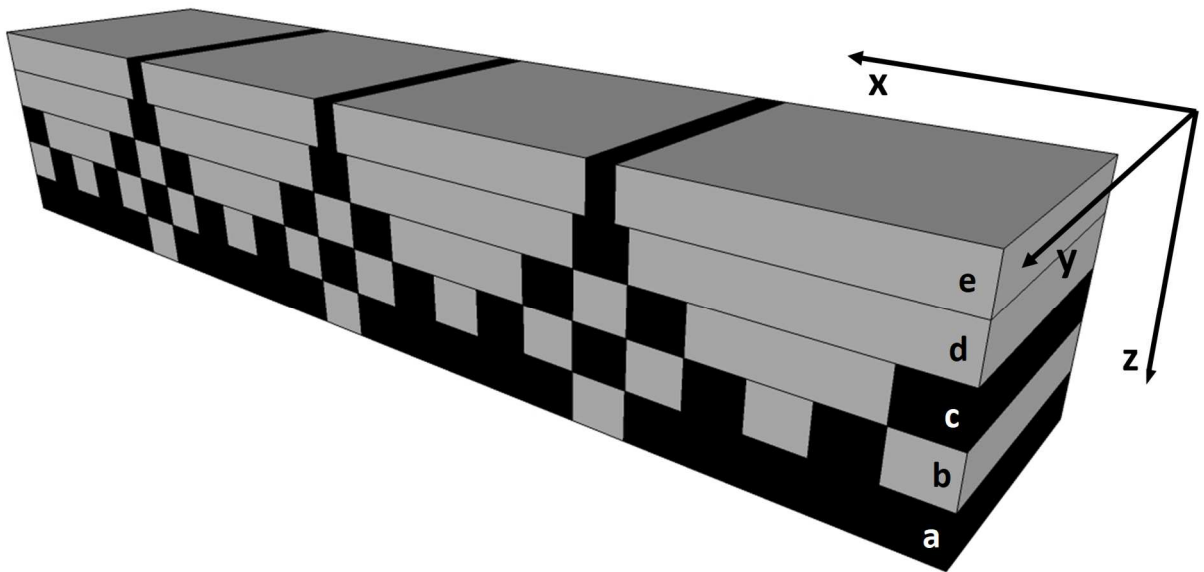


Fig. 9

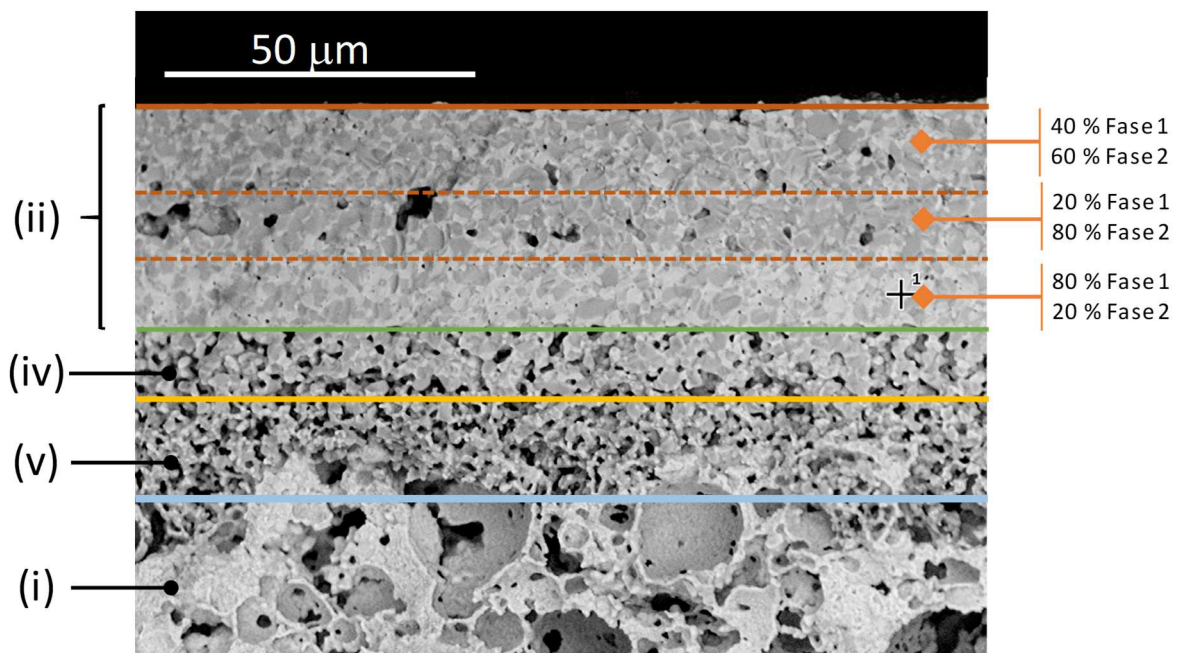


Fig. 10

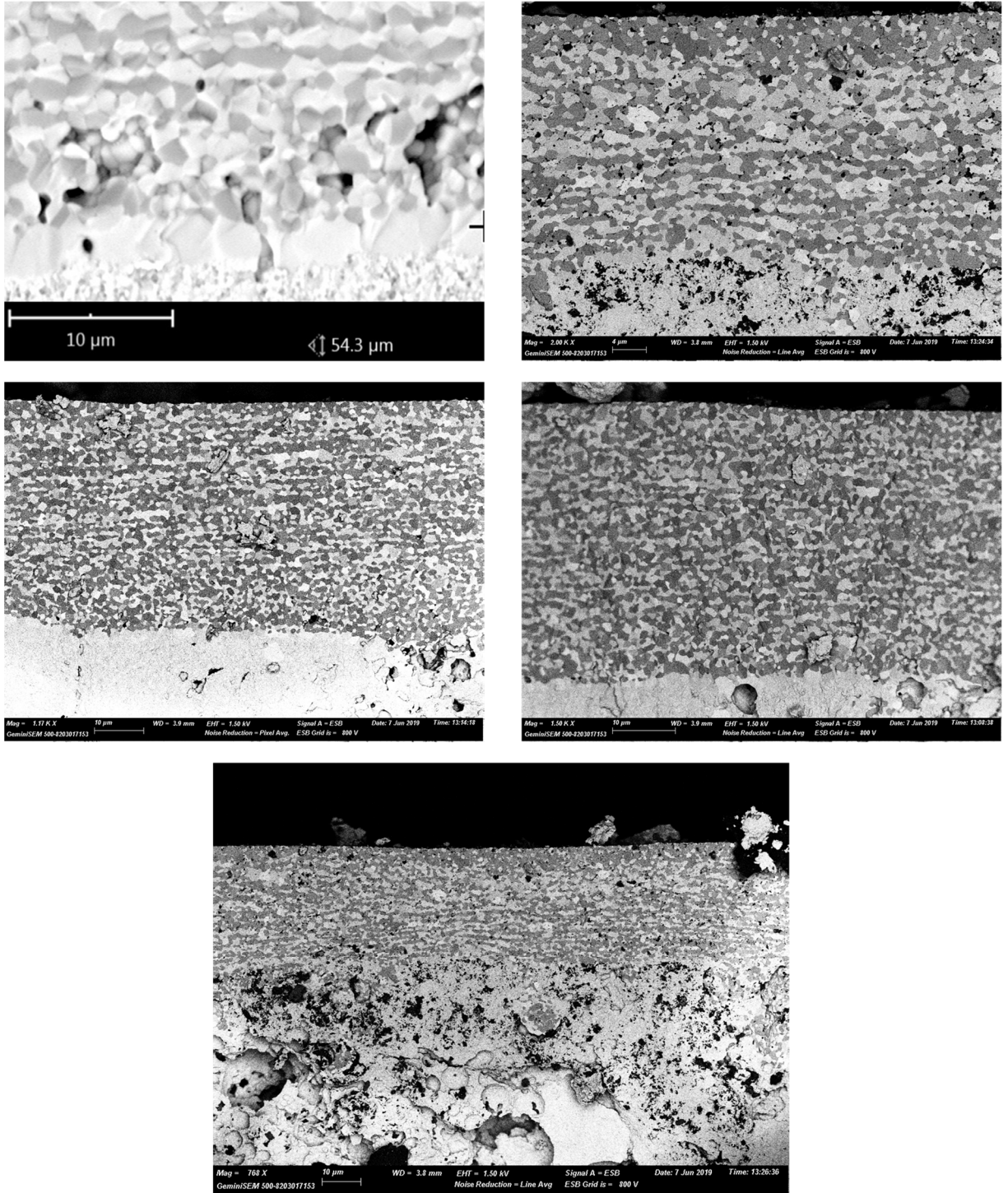


Fig. 11