

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610059857.6

[51] Int. Cl.

B01D 63/08 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

C01B 3/36 (2006.01)

B01J 12/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537004C

[22] 申请日 2006.3.21

[21] 申请号 200610059857.6

[30] 优先权

[32] 2005.3.21 [33] US [31] 11/084934

[73] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 J·H·戈登 D·M·泰勒

[56] 参考文献

EP0732138A2 1996.9.18

EP0732306A1 1996.9.18

审查员 李 雪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 廖凌玲 杨松龄

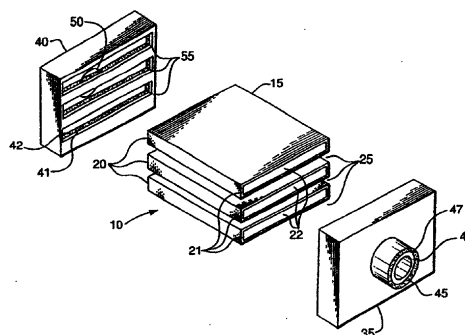
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

固态膜组件

[57] 摘要

固态膜组件包括至少一个膜单元，其中所述膜单元具有致密混合传导氧化物层，和至少一条导管或歧管，其中所述导管或歧管包括致密层以及与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个。所述固态膜组件可用以实施包括从进料流中分离出各种可电离组分的多种工艺，其中这种可电离组分能够被输运通过构成所述膜组件的所述膜单元的致密混合传导氧化物层。为了易于进行构造，所述膜单元可以是平面的。



1、一种用于从包含气体混合物的气体物质中分离出气体物质的组件，包括：

至少一个固态膜单元，其中所述至少一个固态膜单元包括具有第一侧和第二侧的致密混合传导氧化物层；和

与所述至少一个固态膜单元的所述致密混合传导氧化物层的所述第二侧流体连通的至少一个气体输送装置，其中所述至少一个气体输送装置包括致密层以及与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个。

2、根据权利要求1所述的组件，其中所述第一侧是进料侧且所述第二侧是渗透侧。

3、根据权利要求2所述的组件，进一步包括与所述致密混合传导氧化物层的所述渗透侧邻接的具有相连贯通孔隙的无通道多孔载体。

4、根据权利要求3所述的组件，其中所述至少一个气体输送装置与所述无通道多孔载体流体连通。

5、根据权利要求1所述的组件，其中所述固态膜单元是平面的。

6、根据权利要求1所述的组件，其中所述气体物质是氧气。

7、根据权利要求6所述的组件，其中所述包含气体混合物的所述气体物质是空气。

8、根据权利要求1所述的组件，其中所述至少一个气体输送装置包括至少两个有缝层。

9、根据权利要求1所述的组件，其中所述第一侧是渗透侧且所述第二侧是进料侧。

10、根据权利要求9所述的组件，进一步包括与所述致密混合传导氧化物层的所述进料侧邻接的具有相连贯通孔隙的无通道多孔载体。

11、根据权利要求10所述的组件，其中所述至少一个气体输送装置与所述无通道多孔载体流体连通。

12、根据权利要求9所述的组件，进一步包括与所述致密混合传导氧化物层的所述渗透侧邻接的具有相连贯通孔隙的无通道多孔载体和与所述致密混合传导氧化物层的所述进料侧邻接的带通道层。

13、根据权利要求12所述的组件，其中所述至少一个气体输送装

置与所述带通道层流体连通。

14、根据权利要求 12 所述的组件，其中所述至少一个固态膜单元进一步包括催化层。

15、根据权利要求 1 所述的组件，其中所述致密混合传导氧化物层包括第一混合传导氧化物且所述至少一个气体输送装置包括第二混合传导氧化物。

16、根据权利要求 15 所述的组件，其中所述第一混合传导氧化物与所述第二混合传导氧化物相同。

17、一种用于从包含气体混合物的气体物质中分离出气体物质的组件，包括：

多个固态膜单元，其中所述多个固态膜单元包括具有进料侧和渗透侧的致密混合传导氧化物层和与所述致密混合传导氧化物层的所述渗透侧邻接的具有相连贯通孔隙的无通道多孔载体；和

与所述多个固态膜单元中的至少一个单元的所述无通道多孔载体流体连通的至少一个气体输送装置，其中所述至少一个气体输送装置包括致密层以及与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个。

固态膜组件

技术领域

本发明涉及由能够从包含气体混合物的气体物质中分离出气体物质的膜单元形成的固态膜组件。本发明进一步涉及由能够从含氧气体混合物中分离出氧的膜单元形成的固态膜组件。提供改进的气动整体性的所述组件可由包括在高温条件下具有电子传导性和氧离子传导性的混合传导金属氧化物的多个平面固态膜单元制成。

背景技术

由氧离子传导材料形成的固态膜在包括从含氧气体混合物中分离出氧的多种商业化工工艺中继续显示出发展前途。代表性的固态膜是通常在高温（例如 700°C 或更高）下操作的由多组分金属氧化物形成的那些膜，其中固态膜传导氧离子和电子。当在混合传导金属氧化物膜的相对侧上存在氧分压差且操作条件受到适当控制时，随着氧离子迁移至固态膜的低氧分压侧而从含氧气体混合物中分离出来氧，同时沿氧离子迁移的相反方向发生电子通量以便保存电荷，使得在膜的渗透侧上产生纯氧。

另一种可选方式是，渗透的氧可催化或非催化地与含烃气体直接反应以产生烃氧化产物。可使用多种含氧气体如空气且根据操作条件和催化剂——如果使用的话，有可能产生多种其它可选的烃氧化产物。

使用混合传导陶瓷膜反应器系统由天然气和空气产生合成气体的技术引起了极大且日益增长的商业关注。该技术目前处于研发阶段且作为成熟技术的商业应用渴望在未来几年内实现。混合传导陶瓷膜反应器系统通过使甲烷部分氧化以形成合成气体组分 CO、H₂、CO₂ 和 H₂O 而产生合成气体。通过将含有甲烷的进料气体和空气进料气体引入膜反应器系统内、使膜的一个表面与甲烷接触并且使另一个表面与空气接触而实施该工艺。氧渗透通过膜，甲烷与渗透的氧发生反应以形成甲烷/合成气体混合物，且当混合物行进通过反应器同时与额外的渗透氧反应时，甲烷被进一步转化成合成气体。

如果甲烷/合成气体流处于通常为 250-450 psig 的高压下，那么

该工艺可与上游和下游工艺有利地整合在一起。此外，如果空气处于通常小于 50 psig 的低压下，那么工艺经济是最有利的。因此，膜反应器系统中的膜必须进行设计以承受空气侧与甲烷/合成气体侧之间较大的压力差。为了实现通过膜的高氧通量，膜的活性分离层应该较薄，通常小于 200 微米。然而，该厚度的独立式膜难以承受 200-400 psig 的典型压力差，且因此薄分离层在结构上可通过一些方式受到支承。

多个固态膜单元可联接在一起以形成膜组件，其中在每个相应的膜单元之间包括通路以便有利于将要进行分离的含氧气体混合物引入组件内并从组件中回收氧产物。

现有技术的气体分离组件和燃料电池通常在使得穿过膜电池存在接近零的压力差的条件下进行操作，其中与气动整体性相关的问题得以最小化且在电池之间容忍有限程度的较少泄漏。这些组件可具有歧管构型以使得氧可通过每个膜单元内的通道排出。

在工业上正在寻求适于实施多种工艺和反应的固态膜组件，其中组件将具有改进的气动和结构整体性。此外，这种组件所希望地易于进行制造和具有歧管且能够承受实施空气分离工艺所必要且实施部分氧化工艺所希望的压力差。

发明内容

本发明涉及固态膜组件，所述膜组件可用以实施多种工艺，包括从进料流中分离出各种可电离的组分，其中这种可电离的组分能够被输运通过构成所述膜组件的所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层。例如，所述可电离的组分可以是空气中存在的氧，其中氧离子通过所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层。还可通过由能够输运可电离氢物质的混合传导氧化物制造每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层而从进料流中分离出氢。

本发明的所述固态膜组件还可用以实施多种反应如氧化偶联、化学脱氧、氧化脱氢和类似反应。例如，所述组件可用以通过氧化甲烷、天然气或其它轻质烃而产生合成气体，或用以由饱和烃化合物产生不饱和化合物。

构成本发明的每个固态膜组件的所述膜单元可具有无通道多孔载体，所述载体具有相连贯通孔隙且与没有相连贯通孔隙的邻接平面致

密混合传导氧化物层接触，且所述膜单元具有可选的多孔层和带通道层，所述多孔层和带通道层进行取向以使得与氧输运相关的传质限制大大减少，氧通量显著提高且所述组件证实了于1997年10月28日授权且转让给 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa 的美国专利 No. 5,681,373 和于2003年3月21日申请的美国专利申请 Ser. No. 10/394,620 中描述的显著改进的气动和结构整体性。尽管所述致密混合传导氧化物层是致密的，意味着所述层不具有孔隙网络，但是可在假设分离选择性未降至不可接受水平的情况下容忍有限程度的较小的裂隙或孔眼。

术语，相连贯通孔隙，意味着所述无通道多孔载体在其整个三维结构范围内具有孔隙基体，所述孔隙基体能够将工艺气体从所述多孔载体的一侧传递至所述多孔载体的相对侧。无通道意味着不存在能够将工艺气体从所述多孔载体的一侧传递至所述多孔载体的相对侧的成形通道。成形通道是已经有意成形并且具有与无序多孔结构相反的预置有序结构的途径。

本发明的所述固态膜组件的一个实施例包括至少一个膜单元，其中所述膜单元包括具有第一侧和第二侧的致密混合传导氧化物层，和与所述固态膜单元的所述致密混合传导氧化物层的所述第二侧流体连通的至少一条导管或歧管，其中所述导管或歧管包括致密层和与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个层。为了易于构造，所述膜单元可以是平面的。所述导管和歧管的成分和结构将在下面进行更详细的描述。

本发明的所述固态膜组件的另一个实施例包括至少一个膜单元，其中所述膜单元包括具有进料侧和渗透侧的致密混合传导氧化物层，和与所述固态膜单元的所述致密混合传导氧化物层的所述渗透侧流体连通的至少一条歧管或导管，其中所述导管或歧管包括致密层和与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个。

本发明的所述固态膜组件的另一个实施例包括至少一个膜单元，其中所述膜单元包括具有进料侧和渗透侧的致密混合传导氧化物层，和与所述固态膜单元的所述致密混合传导氧化物层的所述进料侧流体连通的至少一条歧管或导管，其中所述导管或歧管包括致密层和与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个。

本发明的所述固态膜组件的另一个实施例包括 (a) 至少一个膜单元, 其中所述膜单元包括具有进料侧和渗透侧的致密混合传导氧化物层, 和与所述进料侧邻接的带通道层, 和 (b) 与所述带通道层流体连通的至少一条导管或歧管, 其中所述导管或歧管包括致密层和与所述致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个。

多孔层是具有相连贯通孔隙的层。

在此有缝层被定义为提供机械强度的任何开放结构, 所述结构例如具有特征如肋部、通道、凹槽、沟槽、槽沟、沟、狭缝、销部、柱部和相似特征。所述有缝层可以是设计以在操作过程中分配气体流且使压力降最小化并且与此同时分配和传递机械负载通过所述结构的独立的圆柱形、锥形或矩形销部的网络。

所述致密混合传导氧化物层的所述进料侧是暴露于所述进料流即包含渗透所述膜的气体的气体混合物的侧面。例如, 对于产生氧的组件而言, 所述进料侧可暴露于空气。

所述致密混合传导氧化物层的所述渗透侧是暴露于已经渗透所述致密混合传导氧化物层的渗透气体的侧部。例如, 对于产生氧的组件而言, 所述渗透侧是暴露于产生的氧的侧部。

所述导管可以是隔件、端盖或管道。隔件是两个膜单元之间的导管。端盖是在一系列膜单元的端部处提供封闭的导管。管道是膜组件的入口或出口导管。

歧管是具有多个用于接收或分配流体或气体的开口的一类导管且具有本领域中的常规意义。

所述混合传导金属氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(Ln_{1-x}A_x)_w(B_{1-y}B'_y)O_{3-\delta}$, 其中 Ln 表示选自 La、IUPAC 周期表的 D 区镧系元素和 Y 的一种或多种元素; 其中 A 表示选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的一种或多种元素; 其中 B 和 B' 分别表示选自 Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Al、Zr、Mg 和 Ga 的一种或多种元素; 其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 且 $0.95 < w < 1.05$; 且其中 δ 是使化合物电荷呈中性的数值。

所述混合传导金属氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(La_xCa_{1-x})_wFeO_{3-\delta}$, 其中 $1.0 > x > 0.5$ 、 $1.1 \geq w \geq 1.0$ 且 δ 是使成分电荷呈中性的数值。另一种可选方式是, 所述混合传导金属氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(La_xSr_{1-x})_wCoO_{3-\delta}$, 其中 $1.0 > x > 0.1$ 、 $1.05 \geq w \geq 0.95$ 且 δ 是

使成分电荷呈中性的数值。更具体而言，所述混合传导金属氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_w\text{CoO}_{3-\delta}$ ，其中 $1.05 \geq w \geq 0.95$ 且 δ 是使成分电荷呈中性的数值。

另一种可选方式是，用于制造所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层和所述无通道多孔载体的适当混合传导氧化物可由一种或多种离子传导组合物和一种或多种电子传导组合物的混合物形成以形成具有混合传导性的复合物，意味着所述复合物在操作条件下传导离子和电子。

每个膜单元的所述无通道载体还可由惰性材料——意味着所述材料在工艺操作条件下不传导氧离子和/或电子、离子传导材料、电子传导材料或相对于所述膜组件的所述致密混合传导氧化物层具有相同或不同成分的混合传导氧化物材料制成。所述无通道多孔载体优选由具有与所述致密混合传导氧化物层和所述膜单元的任何附加层相容的热和化学膨胀性质的混合传导氧化物材料制成。构成所述相应层的组合物应选自在工艺操作条件下彼此之间不发生不利化学反应的材料。

用于制造所述无通道多孔载体且在工艺操作条件下不具有混合传导性——意味着这种材料在高温条件下不同时传导氧离子和电子——的代表性材料包括氧化铝、二氧化锶、二氧化硅、氧化镁、二氧化钛、与高温氧相容的金属合金、金属氧化物稳定的氧化锆和化合物及其混合物。

所述无通道多孔载体的厚度以及构成每个膜单元的所述多孔载体的所述多孔材料的孔隙率和平均孔隙直径可进行改变以确保所述膜单元的足够机械强度。所述无通道多孔载体可具有直径小于所述致密混合传导氧化层厚度 5 倍的孔隙。每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层通常具有从 0.01 微米至约 500 微米的范围内的厚度。

所述固态膜组件的一个或多个膜单元可进一步包括位于与所述致密混合传导氧化物层相对的侧部上的所述无通道多孔载体邻接的位置处的多孔层。所述膜单元可进一步包括位于与所述无通道多孔载体相对的侧部上的所述第一多孔层邻接的位置处的一个或多个附加多孔层。所述相应的多孔层可进行制造以使得所述多孔层具有作为与所述致密混合传导氧化物层的距离的函数的相继更大的平均孔隙半径。已经发现使用多个多孔层改进了所述固态膜组件的传质特征。

所述膜单元的所述多孔层具有相连的贯通孔隙且可由前面描述的惰性材料—意味着在操作温度下不传导氧离子和电子的材料、离子传导材料、电子传导材料或结合所述无通道载体和所述致密混合传导氧化物层描述的混合传导金属氧化物制成。

每个多孔层的所需厚度由下列考虑因素进行调节。首先，每个多孔层的孔隙率和平均孔隙半径应受到调节以使得氧通量不受阻碍同时保持足够的机械强度。其次，每个多孔层内的所述孔隙或孔隙网络应足够宽以使得氧通量不受阻碍，但不至于宽到导致所述致密混合氧化物层在制造和操作过程中松垂的程度。第三，每个多孔层应在化学活性、粘结性和热膨胀性方面与每个相邻层相容以减少与每个平面固态膜单元的邻接层的开裂和分层相关的问题。

在另一个可选实施例中，具有一个或多个多孔层的所述膜单元可进一步包括位于与所述无通道多孔载体相对的侧部上的所述一个或多个多孔层邻接的位置处的带通道层。可选地，所述膜单元可具有位于与所述一个或多个多孔层相对的侧部上的所述第一带通道层邻接的位置处的附加带通道层。

膜单元的所述带通道层可由具有相连贯通孔隙的材料或不具有相连贯通孔隙的致密材料制成。所述带通道层可由惰性材料—意味着所述材料在工艺操作条件下不传导氧离子或电子、离子传导材料、电子传导材料或相对于所述膜组件的所述致密混合传导氧化物层或所述无通道多孔载体具有相同或不同成分的混合传导氧化物材料制成。因此，适当的材料是前面描述的用于制造所述致密混合传导氧化物层和所述无通道多孔载体的那些材料

所述带通道层内的所述通道可被制成多种横截面形状，如矩形、梯形、半圆形或相似形状。所述通道的深度和间距可进行较大程度的改变且可在不进行不适当实验的情况下评估对于给定应用情况的最佳设计。可通过使气相扩散阻力最小化而部分或全部更换所述带通道层。适当的装置包括被设计以在操作过程中分配气体流且使压力降最小化并且分配和传递机械负载通过所述结构的独立的圆柱形、锥形或矩形销部的重复网络。

可通过将催化层安放在与所述无通道多孔载体相对的侧部上的所述平面致密混合传导氧化物层邻接的位置处或与被安放与工艺流流动

连通的所述膜单元的表面邻接的位置处而进一步改进所述膜单元的各实施例。要沉积到本发明的所述固态膜组件的所述致密混合传导氧化物层的列举表面上的催化剂包括对将氧分子分解成氧离子的过程进行催化的任何材料。适当的催化剂包括选自根据国际纯化学与应用化学联合会 (IUPAC) 元素周期表的 II、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XV 族和 F 区镧系元素的金属和金属氧化物。适当的金属包括铂、钯、钌、铑、金、银、铋、钨、钒、钼、铈、镨、钴、镍和锰。

本发明的所述固态膜组件可便利地用以从含氧气体混合物中分离氧或使可氧化的化合物部分氧化，其中每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层被置于与要进行分离的所述含氧气体混合物流动连通的状态或被置于与要受到部分氧化的给料流动连通的状态以产生合成气体或其它部分氧化产物。

当在每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层的相对侧上形成氧分压差时，氧离子被输运通过所述致密混合传导氧化物层，所述氧离子在所述致密混合传导氧化物层的相对或渗透侧上再结合成分子且所述氧分子被输运进入具有更低氧分压的所述邻接无通道多孔载体内。所述多孔载体与用于将氧气输送离开每个膜单元的所述无通道多孔载体并输送出所述组件的导管流动连通。

导管和歧管将被共同称为气体输送装置。气体输送装置可以是多种用于输送氧气或其它工艺气体离开所述固态膜组件的结构中的任何结构。在一个实施例中，每个膜单元的所述无通道多孔载体在其整个三维范围内具有孔隙网络以使得用于输送氧气或其它工艺气体离开每个固态膜单元的所述气体输送装置可位于与每个膜单元的所述无通道多孔载体接触的任何点处。

例如，用于输送氧气离开所述膜组件的所述气体输送装置可被形成一条或多条歧管，所述歧管被置于与每个膜单元的所述无通道多孔载体流动连通的状态以便收集渗透通过所述致密混合传导氧化物层且进入所述无通道载体并流出载体进入一条或多条歧管内以进行收集或用于其它工艺流中的氧气。另一种可选方式是，所述气体输送装置包括在所述组件的任何位置处横穿所述固态膜组件的相应膜单元的一条或多条导管，假设这种导管与每个膜单元的相同侧——进料或渗透侧——流动连通。

如在氧分离实施例中所述,术语,横穿,意味着导管通过不可渗透除渗透气体例如氧气以外的气体的结构被置于与每个膜单元流动连通的状态。所述导管不必要穿过每个平面膜组件单元,而是仅与每个平面膜单元连接。当所述导管不穿过每个相应的膜单元时,每个膜单元具有孔隙空间,已经从每个膜单元分离出来的所述渗透气体可从所述孔隙空间流出每个相继的膜单元且通过所述导管被收集。

已公知材料的尺寸由于热膨胀和收缩随着温度变化而变化。除了这些热尺寸变化以外,混合传导金属氧化物材料经历化学尺寸变化,所述化学尺寸变化是所述金属氧化物氧化学计量比的函数。在等温条件下,由混合传导金属氧化物材料制成的制品的尺寸将随着氧化学计量比的降低而增加。在等温条件下,所述氧化学计量比随着氧分压的降低而降低。由于平衡氧化学计量比随着温度的降低而增加,因此,当温度在恒定氧分压下降低时,由混合传导金属氧化物制成的制品将由于热和化学尺寸变化而收缩。相反地,当温度在恒定氧分压下增加时,由混合传导金属氧化物制成的制品将由于热和化学尺寸变化而膨胀。这在 S.B.Adler 发表于 J. Am. Ceram. Soc. 84 (9) 2117-19 (2001) 上的题目为“电化学陶瓷的化学膨胀率”的文章中进行了描述。

因此,混合传导金属氧化物材料中的平衡氧化学计量比变化导致尺寸变化。在恒定氧分压下改变温度或在恒定温度下改变氧分压将改变所述混合传导金属氧化物材料的平衡氧化学计量比。当混合传导金属氧化物例如被用作离子输运膜时,穿过所述膜的氧分压差在膜的两个表面的某个表面上形成平衡氧化学计量比差,这进一步形成了使氧离子扩散通过所述膜的热力学驱动力。

在使用混合传导金属氧化物膜的气体分离系统的启动或关闭过程中,温度增加或降低且所述膜的一侧或两侧上的氧分压可改变。所述混合传导材料的平衡氧化学计量比将响应于温度和氧分压的变化而改变。负氧离子将扩散进入或扩散出所述混合传导材料且所述混合传导材料将接近其平衡氧化学计量值。当氧化学计量比和温度改变时,膜的尺寸将改变。所述膜达到与所述膜的表面上的氧分压的化学平衡所需的时间将取决于负氧离子扩散进入或扩散出所述膜的速率。达到平衡所需的时间是材料成分、温度和所述膜组件的特征尺寸的函数。

不同的膜成分将具有不同的负氧离子扩散率,且在所有其它因素

相同的情况下，具有更高扩散率的成分将更快地与气相建立平衡。对于给定的膜成分，负氧离子扩散率随温度呈指数关系增加。因此，平衡时间随温度的增加降低。最后，平衡时间约随所述膜组件中的部件的特征尺寸（例如长度或厚度）的平方增加。因此，例如，在所有其它因素相同的情况下，更薄的部件将比更厚的部件更快地达到平衡。当部件厚度增加且当温度降低时，愈加难以保持所述部件内部与气相达到平衡，这是因为负氧离子缓慢地扩散进入或扩散出所述部件的原因。

已公知混合传导金属氧化物陶瓷部件中的温度梯度可由于差别热膨胀和收缩而形成差别应变。相似地，陶瓷部件中的氧化学计量比梯度可由于差别化学膨胀和收缩而形成差别应变。问题在于该氧化学计量比梯度可足够大以形成相应较大的差别化学膨胀，且因此形成大的机械应力，从而导致部件的断裂。因此，所希望的是避免差别化学膨胀或至少将差别化学膨胀控制在低于最大可允许值以下。

连接所述固态膜单元的导管和歧管通常由与所述膜单元相同或相似的材料制成。这些导管和歧管通常需要比所述膜更厚以便满足结构需求。申请人已经发现尽管增加厚度可提供必要的结构支承，但增加的厚度增加了导管由于热和化学膨胀应变而断裂的可能性。

本发明的所述气体输送装置包括致密层以及多孔层和有缝层中的至少一个层。在本发明之前，所述气体输送装置全部包括致密层以提供结构整体性和所述气体输送装置的其它所需功能。与现有技术相比，根据本发明的所述致密层的厚度明显减少且增加了多孔层和有缝层中的至少一个层以提供所需结构整体性。通过这种方式，可满足结构的整体强度需求同时使所述结构更耐受热或化学瞬变且更不可能产生机械断裂。发明人已经发现尽管多孔层和有缝层可能无法提供与相等厚度的致密层一样的强度，但多孔层和有缝层可提供所需的结构整体性且它们提供了减少所述气体输送装置内的化学应力，由此减少机械断裂的可能性的附加优点。

用于输送氧气离开所述膜组件的所述气体输送装置的所述致密层可由与用以形成所述致密混合传导氧化物层以及所述多孔载体的材料相同的材料制成，假设所选材料不可渗透除氧气以外的气体，尽管所述材料还可以是不透氧的。具体而言，对于氧是渗透物质的情况，所

述气体输送装置必须不能渗透除所述含氧气体混合物中包含的氧气以外的气体。例如，当所述组件被用以从含氧气体混合物中分离氧时，所述气体输送装置必须形成除含氧气体混合物中包含的氧以外的组分与氧产物之间的屏障。尽管所述致密层是致密的，意味着所述层不具有孔隙网络，但可在假设产品纯度未降至不可接受水平的情况下容忍有限程度的较少的裂缝和孔眼。

用于输送氧气离开所述膜组件的本发明的所述气体输送装置的所述多孔层可由与上述用于所述无通道多孔载体的材料相同的材料制成。

用于输送氧气离开所述膜组件的本发明的所述气体输送装置的所述有缝层可由具有相连贯通孔隙的材料或不具有相连贯通孔隙的致密材料制成。所述有缝层可由惰性材料——意味着该材料在工艺操作条件下不传导氧离子或电子、离子传导材料、电子传导材料或相对于所述致密混合传导氧化物层、所述膜组件的所述无通道多孔载体或所述导管的所述致密层具有相同或不同成分的混合传导氧化物材料制成。因而，适当的材料是前面描述的用于制造所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层和所述无通道多孔载体以及所述带通道层的那些材料。

所述气体输送装置可包括致密层和一个或多个有缝层，其中所述通道的取向彼此呈一定角度由此形成网格型图案。

所述气体输送装置的所述有缝层内的所述通道可被制成具有多种横截面形状，如矩形、梯形、半圆形和相似形状。所述通道的深度和间距可进行较大程度的改变且可在不进行过度实验的情况下评估给定应用情况的最佳设计。

所述混合传导金属氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(Ln_{1-x}A_x)_w(B_{1-y}B'_y)O_{3-\delta}$ ，其中 Ln 表示选自 La、国际纯化学与应用化学联合会周期表的 D 区镧系元素和 Y 的一种或多种元素；其中 A 表示选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的一种或多种元素；其中 B 和 B' 分别表示选自 Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Al、Zr、Mg 和 Ga 的一种或多种元素；其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 且 $0.95 \leq w \leq 1.05$ ；且其中 δ 是使化合物电荷呈中性的数值。更具体而言，所述混合传导金属氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(La_xCa_{1-x})_wFeO_{3-\delta}$ ，其中 $1.0 > x > 0.5$ 、 $1.1 \geq w \geq 1.0$ 且 δ 是使成分电荷呈中性的数值。另一种可选方式是，所述混合传导金属氧化物

材料可具有通用化学计量比成分 $(La_xSr_{1-x})_wCoO_{3-\delta}$, 其中 $1.0 > x > 0.1$ 、 $1.05 \geq w \geq 0.95$ 且 δ 是使成分电荷呈中性的数值。更具体而言, 所述混合传导氧化物材料可具有通用化学计量比成分 $(La_{0.4}Sr_{0.6})_wCoO_{3-\delta}$, 其中 $1.0 \geq w \geq 0.95$ 且 δ 是使成分电荷呈中性的数值。

包括本发明的所述气体输送装置的所述固态组件可通过使所述含氧气体混合物与所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层接触, 从而通过在所述膜单元的所述进料侧中产生过氧分压和/或通过在所述膜单元的所述渗透侧上产生减少的氧分压而在每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层的相对侧上建立起正氧分压差; 通过使所述含氧气体混合物在大于约 300°C 的温度下与所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层接触以将所述含氧气体混合物分离成渗氧流, 而从含氧气体混合物中回收氧。所述渗氧流通过每个膜单元的所述无通道多孔载体且随后由用于输送所述氧产物所述导管收集。所述贫氧气体混合物可再循环进入该工艺内或传递至另一种工艺以回收其热值, 或可选地进一步受到加热并通过膨胀器。

已经从所述含氧气体混合物中分离出来的氧可进行收集或原位与可氧化成分进行反应以形成部分氧化的产物。适当的含氧气体混合物包括空气或包含分子氧或其它氧源如 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 CO_2 和相似物的任何气体混合物。

包含本发明的气体输送装置的所述固态膜组件还可用以进行多种反应如氧化偶联、化学去氧化、氧化脱氢或类似反应。例如, 所述组件可用以通过使甲烷、天然气或其它轻质烃氧化而产生合成气体, 或由饱和烃化合物生产不饱和化合物。根据本实施例, 含氧气体混合物被引入所述膜单元的所述无通道多孔载体内且要进行氧化的气体被置于与所述膜组件的每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层接触的状态。在超过 300°C 的操作温度下, 氧被还原成氧离子, 所述氧离子被输运穿过所述致密混合传导氧化物层到达所述膜单元的所述外表面。所述要进行氧化的进料流被置于与膜单元的所述致密混合传导氧化物层的所述外表面流动连通的状态, 其中氧离子与所需给料反应, 由此使所述给料氧化并释放出电子, 所述电子沿与所述氧离子流向相对的方向被输运穿过所述致密混合传导氧化物层。

包括本发明的气体输送装置的所述固态膜组件可便于用以从含氧

气体混合物如粗氢中去除痕量的氧，其中所述气体混合物与每个膜单元的所述致密混合传导氧化物层接触且还原气体如氢气或甲烷与所述无通道多孔载体接触，其中存在于所述气体混合物中的氧被传导穿过所述膜且与氢气或甲烷反应且由此被分别转化成水或水和二氧化碳。所述贫氧的含氧气体混合物可在压力下便利地进行收集。

当包括本发明的气体输送装置的所述固态膜组件被用于实施上面提到的部分氧化反应时，适用于实施所需反应的催化剂通常位于与所述无通道多孔载体相对的侧部上的所述膜单元的所述致密混合传导氧化物层邻接的位置处。适当的反应剂和部分氧化催化剂在本领域中是众所周知的。

通过参考本发明的详细描述和附图将更易于理解申请人的发明。

附图说明

图 1 是固态膜组件的一个实施例的透视图，所述固态膜组件包括多个由致密混合传导氧化物层形成的平面膜单元，所述致密混合传导氧化物层受到具有相连贯通孔隙的无通道多孔载体的支承且与其邻接。用于从每个平面膜单元上排出氧气的气体输送装置包括根据本发明的两条歧管，所述歧管包括致密层和邻接的多孔层；

图 2 为示出了包括有缝层（slotted layer）的气体输送装置实施例的固态膜组件的剖视图；

图 3 为示出了三个气体输送装置实施例的固态膜组件的剖视图，每个实施例中都包括多孔层；和

图 4 为示出了包括多孔层和有缝层的三个气体输送装置实施例的固态膜组件的剖视图。

具体实施方式

图 1 是包括多个平面膜单元和气体输送装置的平面固态膜组件的一个实施例的分解透视图。平面固态膜组件 10 具有被通路 25 分隔开的气体分离膜单元 20 的阵列 15。每个膜单元 20 包括无通道多孔载体 22 和致密混合传导氧化物层 21。在 1994 年 7 月 24 日公开且转让给 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. 的美国专利 No. 5,332,597 中示出了一种用于制造超薄固态膜的适当技术。结构 35 和

40 限定出具有接收结构 55 的间隔排出歧管，膜单元 20 被接收在所述接收结构内。因此，歧管 35 和 40 与膜单元阵列 15 内的每个膜单元 20 的无通道多孔载体 22 流动连通。出口导管 45 和 50 与结构 35 和 40 流动连通且适于传送来自平面固态膜组件 10 的工艺流。在该图中，歧管 35 和 40 包括致密层 41 和多孔层 42。另一种可选方式是或除多孔层 42 以外，歧管 35 和 40 可包括有缝层（未示出）。出口导管 45 和 50 包括致密层 46 和多孔层 47。另一种可选方式是或除多孔层 47 以外，出口导管 45 和 50 可包括有缝层（未示出）。所述出口导管可如图所示被构造具有位于致密层外部的多孔或有缝层，或另一种可选方式是被构造具有位于致密层内部的多孔或有缝层。又一种可选方式是多孔或有缝层处于内部和外部且致密层处于其间的构型。

根据图 1 所示的实施例可便利地通过引导含氧气体混合物通过通路 25 且使所述混合物与每个膜单元 20 的致密混合传导层 21 接触而从含氧气体混合物中分离出氧。通过在每个膜单元 20 的致密混合传导氧化物层 21 的相对侧上形成氧分压差而提供从含氧气体混合物中分离出氧的驱动力。

可通过将通路 25 内的含氧气体混合物压缩至足以在大于或等于约一个大气压的压力下回收渗氧流的压力而在致密混合传导氧化物层 21 的相对侧上形成氧分压差。在空气的实例中，典型的压力在约 75 psia 至约 500 psia 或约 150 psia 至约 350 psia 的范围内且最佳压力将根据含氧气体混合物中的氧量而变化。常规的压缩机能够实现所需压缩。另一种可选方式是或与使用压缩相结合，可通过对结构 35 和 40 的入口 45 或 50 进行抽真空而局部抽空无通道多孔载体 22 从而形成足以回收氧产物的分压差，而在致密混合传导氧化物层 21 的相对侧上获得正氧分压差。

已经从含氧气体混合物中分离出的氧可被储存在适当的容器中或用于另一种工艺中。渗透氧通常包括纯氧或定义为通常包含体积百分比至少约 90% 的 O_2 或体积百分比超过约 95% 的 O_2 或体积百分比超过 99% 的 O_2 的气体的高纯氧。

包括本发明的气体输送装置的固态膜组件可被用以实施包括从进料流中分离出任何可电离组分的多种工艺，其中这种可电离组分能够被输运通过膜单元的致密混合传导氧化物层。例如，该可电离组分可

以是空气中存在的氧，其中氧离子通过膜单元的致密混合传导氧化物层。也可通过由能够输运可电离氢物质的混合传导氧化物制造每个膜单元的致密混合传导氧化物层而从进料流中分离出氢。

膜组件 10 可易于用以产生合成气体。固态膜组件 10 被加热至 300°C 至 1200°C 或 500°C 至 900°C 的范围内的一定温度。上限操作温度仅受到膜单元的组合物开始进行烧结的温度的限制。包括轻质烃如甲烷、天然气、乙烷或任何可用的轻质烃混合物的给料被引入通路 25 内且含氧气体混合物通过将导管 45 或 50 中的任一导管用作入口而进入结构 35 或结构 40 内而被引入每个膜单元 20 的无通道多孔载体 22 内。含氧气体混合物流入每个膜单元 20 的无通道多孔载体 22 内，其中氧产生电离且穿过每个膜单元 20 的致密混合传导氧化物层 21。给料与在致密层 21 的表面形成的氧离子相接触，导致形成合成气体。

用于进行合成气体反应的给料可以是在压力下直接取自井源或工业生产的天然气。典型的工业生产的给料包括具有重量百分比约 70% 的甲烷、重量百分比约 10% 的乙烷、重量百分比 10% 至 15% 的二氧化碳和包括更少量的丙烷、丁烷和氮的余量成分。给料还可包括 C_1 - C_6 烃的混合物，所述混合物可选地用任何惰性稀释剂如氮、氩和类似物进行稀释。可沉积到致密混合传导氧化物层上的适当催化剂包括本领域众所周知的用于生产合成气体的常规催化剂。

根据图 1 的膜组件还可用以生产不饱和烃。该工艺的实施方式与制备合成气体相类似，其中膜组件 10 被加热至超过 300°C 或从 500°C 至 1000°C 的温度。因此，给料和含氧气体混合物沿与在合成气体反应描述中讨论的给料和含氧气体混合物相同的路径通过膜组件。

给料可包括易于进行脱氢且在以饱和或不饱和形式存在的情况下在操作温度下处于稳定状态的任何完全或部分饱和烃。代表性给料包括包含 1 至 6 个碳原子的脂肪族烃、包含 5 或 6 个碳原子的脂环族烃、包括具有 2 至 6 个碳原子的脂肪族片段的芳族化合物。优选的给料包括乙烷、丙烷、乙苯和包含它们的混合物。给料可选地用任何惰性稀释剂如氮、氩和类似物进行稀释。可被安放在与无通道多孔载体相对的侧部上的每个膜单元上的致密混合传导氧化物层上的适当催化剂包括 Shell 105 催化剂，所述催化剂中包含约 90% 的氧化铁、4% 的氧化铬和 6% 的碳酸钾。

图 2 示出了固态膜组件的剖视图且示出了适于实践本发明的气体输送装置三个普通实施例。该图未按照比例进行绘制，而是将气体输送装置放大以示出细部。固态膜组件 300 包括膜单元阵列 320，其中每个膜单元包括受到具有相连接通孔隙的无通道多孔载体 322 支承且与其邻接的致密混合传导氧化物层 321。图 2 还示出了无通道多孔载体 322 内的可选带通道层 323。多个膜单元 320 被通路 325 分隔开。气体输送装置 335、345、355 和 365 与每个膜单元 320 的无通道多孔载体 322 流体连通且可通过导管套环（未示出）被紧固到膜阵列上。气体输送装置 345 和 355 是相邻固态膜单元之间的导管，也被称为隔件。气体输送装置 335 和 365 分别为端盖和管道。

气体输送装置 335、345、355 和 365 分别具有受到有缝层 332 支承的致密层 331。有缝层 332 对致密层 331 提供附加支承以使得该结构可承受在操作条件和结构负载下施加到气体输送装置 335、345、355 和 365 的相对侧上的压差。此外，由于存在通道的原因，几乎不存在穿过有缝层的浓度变化。结果是，与现有技术中的致密层相比，致密层 331 的厚度减小。致密层厚度的减小降低了由于热或化学瞬变导致在致密层中产生的化学应力。可使用任何数量的有缝层且它们可位于如图所示的气体输送装置 335 和 365 的致密层的进料侧上、位于如图所示的气体输送装置 355 的致密层的渗透侧上或位于如图所示的气体输送装置 345 的致密层的两侧上。气体输送装置可通过连接相邻膜单元或将渗透气体输送出组件而将渗透气体输送出膜单元。气体输送装置 335、345、355 和 365 通常由与致密混合传导氧化物层和多孔载体相同的成分构造而成。

图 3 示出了固态膜组件的剖视图且示出了适于实践本发明的气体输送装置的另外三个普通实施例。该图未按照比例进行绘制，而是将气体输送装置放大以示出细部。固态膜组件 300 包括膜单元阵列 320，其中每个膜单元包括受到具有相连接通孔隙的无通道多孔载体 322 支承且与其邻接的致密混合传导氧化物层 321。图 3 还示出了无通道多孔载体 322 内的可选带通道层 323。所述多个膜单元 320 被通路 325 分隔开。气体输送装置 335、345、355 和 365 与每个膜单元 320 的无通道多孔载体 322 流体连通且可通过导管套环（未示出）被紧固到膜阵列上。气体输送装置 345 和 355 是相邻固态膜单元之间的导管，也

被称为隔件。气体输送装置 335 和 365 分别为端盖和管道。

气体输送装置 335、345 和 355 分别具有受到多孔层 333 支承的致密层 331。多孔层 333 对致密层 331 提供附加支承以使得该结构可承受在操作条件和结构负载下施加在气体输送装置 335、345 和 355 的相对侧上的压差。此外，由于存在相连贯通孔隙的原因，几乎不存在穿过多孔层的渗透气体浓度变化。结果是，与现有技术中的致密层相比，致密层 331 的厚度减少。致密层厚度的减少降低了由于热或化学瞬变导致在致密层中产生的化学应力。可使用任何数量的多孔层且它们可位于如图所示的气体输送装置 335 的致密层的进料侧上、位于如图所示的气体输送装置 355 的致密层的渗透侧上或位于如图所示的气体输送装置 345 的致密层的两侧上。气体输送装置可通过连接相邻膜单元或将渗透气体输送出组件而输送渗透气体离开膜单元。气体输送装置 335、345 和 355 通常由与致密混合传导氧化物层和多孔载体相同的成分构造而成。

图 4 示出了固态膜组件的剖视图且示出了适于实践本发明的气体输送装置的另外三个普通实施例。该图未按照比例进行绘制，而是将气体输送装置放大以示出细部。固态膜组件 300 包括膜单元阵列 320，其中每个膜单元包括受到具有相连贯通孔隙的无通道多孔载体 322 支承且与其邻接的致密混合传导氧化物层 321。所述多个膜单元 320 被通路 325 分隔开。气体输送装置 335、345、355 和 365 与每个膜单元 320 的无通道多孔载体 322 流体连通且可通过导管套环（未示出）被紧固到膜阵列上。气体输送装置 345 和 355 是相邻固态膜单元之间的导管，也被称为隔件。气体输送装置 335 和 365 分别为端盖和管道。

气体输送装置 335、345 和 355 分别具有受到有缝层 332 和多孔层 333 支承的致密层 331。多孔层 333 和有缝层 332 对致密层 331 提供附加支承以使得该结构可承受在操作条件和结构负载下施加在气体输送装置 335、345 和 355 的相对侧上的压差。此外，由于存在多孔层的相连贯通孔隙和有缝层的开放通道的原因，几乎不存在穿过多孔层和有缝层的渗透气体浓度变化。结果是，与现有技术中的致密层相比，致密层 331 的厚度减小。致密层厚度的减小降低了由于热或化学瞬变导致在致密层中产生的化学应力。可使用任何数量的多孔层和有缝层。多孔层和有缝层可均位于如图所示的气体输送装置 335 的致密层

的进料侧上。多孔层可位于如图所示的气体输送装置 345 的致密层的渗透侧上且有缝层可位于所述致密层的进料侧上。有缝层可位于如图所示的气体输送装置 355 的致密层的渗透侧上且多孔层可位于所述致密层的进料侧上。气体输送装置可通过连接相邻膜单元或将渗透气体输送出组件而输送渗透气体离开膜单元。气体输送装置 335、345 和 355 通常由与致密混合传导氧化物层和多孔载体相同的成分构造而成。

通过该描述易于理解,可使用位于致密层的进料侧和/或渗透侧上的有缝层 332 和多孔层 333 的任意组合。气体输送装置与至少一个固态膜单元的无通道多孔载体 322 流体连通且气体输送装置包括致密层以及与致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个层。

根据图 2、图 3 和图 4 所示的实施例可便利地通过引导含氧气体混合物通过通路 325 且使所述混合物与每个膜单元 320 的致密混合传导层 321 相接触而从含氧气体混合物中分离出氧。通过在每个膜单元 320 的致密混合传导氧化物层 321 的相对侧上形成氧分压差而提供从含氧气体混合物中分离出氧的驱动力。可通过将通路 325 内的含氧气体混合物压缩至足以在大于或等于约一个大气压的压力下回收渗氧流的压力而在致密混合传导氧化物层 321 的相对侧上形成氧分压差。典型的压力在约 75 psia 至约 500 psia 或约 150 psia 至约 350 psia 的范围内且最佳压力将根据含氧气体混合物中的氧的量而变化。常规的压缩机能够实现所需压缩。另一种可选方式是或与进行压缩相结合,可通过对渗透侧进行抽真空而局部抽空无通道多孔载体 322 从而形成足以回收氧产物的分压差,而在致密混合传导氧化物层 321 的相对侧上获得正氧分压差。

已经从含氧气体混合物中分离出的氧可被储存在适当的容器中或用于另一种工艺中。渗透氧通常包括纯氧或定义为通常包含体积百分比至少约 90%的 O_2 或体积百分比超过约 95%的 O_2 或体积百分比超过 99%的 O_2 的气体的高纯氧。

当图 2、图 3 或图 4 所示的固态膜组件被用于生产合成气体时,膜组件被加热至 300°C 至 1200°C 或 500°C 至 900°C 的范围内的一定温度。包括轻质烃如甲烷、天然气、乙烷或任何可用的轻质烃混合物的给料被引入通路 325 内且含氧气体混合物通过用作入口的气体输送装置 365 而进入气体输送装置 345 和 355 内而被引入每个膜单元 320 的

无通道多孔载体 322 内。含氧气体混合物流入每个膜单元 320 的无通道多孔载体 322 内，其中氧产生电离且穿过致密混合传导氧化物层 321。在该工艺中还从含氧气体混合物中分离出氧。然而，致密混合传导氧化物层的进料侧和渗透侧反向。给料与在致密层 321 的表面形成的氧离子相接触，导致形成合成气体。

另一种可选方式是，可正如在 2003 年 3 月 21 日申请且整体内容在此作为参考被本申请引用的申请号为 U.S. No. 10/394,620 且公开号为 No. U.S. 2004/0186018 中所述的那样构造膜组件。可根据本发明将如专利申请 Ser. No. 10/394,620 的图 8A 和图 8B 所示的作为气体输送装置的陶瓷隔件构造成分别包括致密层以及与致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个层的结构。在该几何结构中，带通道层位于进料侧上且无通道多孔载体位于固态膜单元的致密层的渗透侧上。因此，气体输送装置与固态膜单元的带通道层流体连通。相似地，可根据本发明将专利申请 Ser. No. 10/394,620 的端盖和管道构造成分别包括致密层以及与致密层邻接的多孔层和有缝层中的至少一个层的结构。

渗透侧上的无通道多孔载体可包括用于合成气体生产的催化剂。

用于进行合成气体反应的给料优选为直接取自井源或工业生产的天然气。典型的工业生产的给料包括具有重量百分比约 70% 的甲烷、重量百分比约 10% 的乙烷、重量百分比 10% 至 15% 的二氧化碳和包括更少量的丙烷、丁烷和氮的余量成分。给料还可包括可选地用任何惰性稀释剂如氮、氩和类似物进行稀释的 C_1 - C_6 烃。可沉积到致密混合传导氧化物层上的适当催化剂包括本领域众所周知的用于合成气体的常规催化剂。

根据图 2、图 3 和图 4 的膜组件还可用于生产不饱和烃。该工艺的实施方式与制备合成气体相类似，其中膜组件被加热至超过 300°C 或从 500°C 至 1000°C 的温度。因此，给料和含氧气体混合物沿与在合成气体反应描述中讨论的给料和含氧气体混合物相同的路径通过膜组件。

给料可包括易于进行脱氢且在以饱和或不饱和形式存在的情况下在操作温度下处于稳定状态的任何完全或部分饱和烃。代表性给料包括包含 1 至 6 个碳原子的脂肪族烃、包含 5 或 6 个碳原子的脂环族烃、

包括具有 2 至 6 个碳原子的脂肪族片段的芳族化合物。优选的给料包括乙烷、丙烷、乙苯和包含它们的混合物。给料可选地用任何惰性稀释剂如氮、氩和类似物进行稀释。适当的催化剂包括 Shell 105 催化剂，所述催化剂包括约 90% 的氧化铁、4% 的氧化铬和 6% 的碳酸钾。

在 Stein 等于 2003 年 8 月 6 日申请且公开号为 US2005/0031531 的美国专利申请 10/635,695 中描述了用于罩住膜组件的容器系统的实例。

可采用已公知的技术将厚度为 100 微米至约 0.01 微米的所需多组分金属氧化物的致密薄层沉积到列举的多孔层上。例如，可通过首先由尺寸相对较粗的多组分金属氧化物颗粒形成多孔本体而制造膜复合材料。相同材料或相似、相容的多组分金属氧化物更细颗粒的浆料随后可被涂覆到多孔材料上且固化至生坯状态 (green state)，该双层系统随后进行烧制以形成复合膜。

可由一种或多种多组分金属氧化物形成该膜的邻接多孔层和致密层，所述多组分金属氧化物包括至少两种不同金属的氧化物或至少两种不同金属氧化物的混合物，其中多组分金属氧化物证实了在高温条件下具有电子传导性以及氧离子传导性。适用于实践本发明的多组分金属氧化物被称作“混合”传导氧化物，这是因为这些多组分金属氧化物在高温条件下传导电子以及氧离子。

可根据常规方法制备适用于实践本发明的混合传导氧化物，所述常规方法包括混合和烧制构成混合传导氧化物的具有所需化学计量比的相应金属氧化物、热解硝酸盐和醋酸盐并且使用柠檬酸制备方法。这些方法中的每种方法在本领域中都是众所周知的且适用于制造本发明的混合传导氧化物。

可采用常规化学气相沉积技术将所需混合传导氧化物的致密层施涂到所需多孔基体上并随后进行烧结以获得所需致密层而制备本发明的膜单元。为了获得最佳的致密涂层，与本体中的平均孔隙半径相比，可在无通道多孔载体的表面中使用更小的平均孔隙半径。这可通过使用两个或更多的具有不同性质如孔隙半径和孔隙率的多孔层而实现。

可使用多种方法制造本发明的气体输送装置。

对于致密层而言，可使用具有与膜组件相似的膨胀性质的材料的铸造陶瓷带以使得材料在进行烧结后变得致密，例如具有小于 5% 的孔

隙率。

对于多孔层而言，可使用具有粗颗粒尺寸的相同材料的铸造陶瓷带和造孔剂以使得材料在进行烧结后在某种程度上是多孔的，例如具有10%至60%范围内的孔隙率。

可通过采用具有与膜组件相似的膨胀性质的材料的多孔铸造陶瓷带、将溶剂如 α -萜品醇施涂到至少一个表面上并且将所述带缠绕到心轴上以使得该带自身交叠直至达到所需内部厚度而制造夹在两个多孔层之间的致密层。接下来，可缠绕致密带直至达到所需致密层厚度。随后，多孔带可被缠绕在致密层顶部上直至达到所需外部多孔厚度。其后，缠绕带组件可被安放在袋中且各层被等静压制在一起。随后从袋和心轴中去除该组件且例如通过悬挂烧制将该组件烧结成陶瓷管道。

另一种可选方式是，可通过用辊将所述层与心轴压制在一起的步骤代替将组件安放在袋中且进行等静压制的步骤。

可通过截取一定长度的致密带且在带内切削出狭缝以使得当带被缠绕到心轴上时，带形成网格状图案、将有缝带缠绕到心轴上直至获得所需网格厚度、缠绕无缝带直至获得所需致密厚度并且随后再次缠绕有缝带直至获得所需外部网格厚度而制造夹在多个有缝层，即网格图案的层，之间的致密层。如果需要，可使用在带的两端而不是中间长度处形成狭缝的单一长度带以使得带在缠绕工艺过程中不具有接合处。该组件可进行等静压制或通过辊将所述层与心轴压制在一起。

根据是否必须在气体输送装置的端部处制成密封件，可根据需要在导管的端部处制造导管内部或外部上的有缝层。

可在不偏离由所附技术方案限定的本发明的精神和范围的情况下对所述实施例作出多种变型。

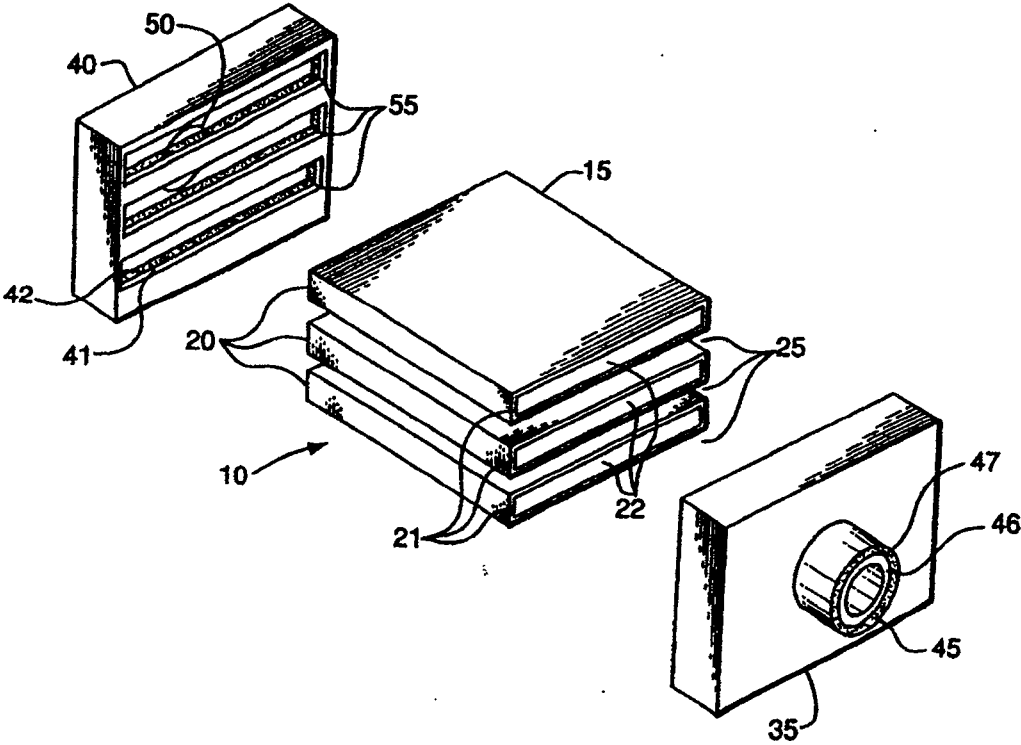


图 1

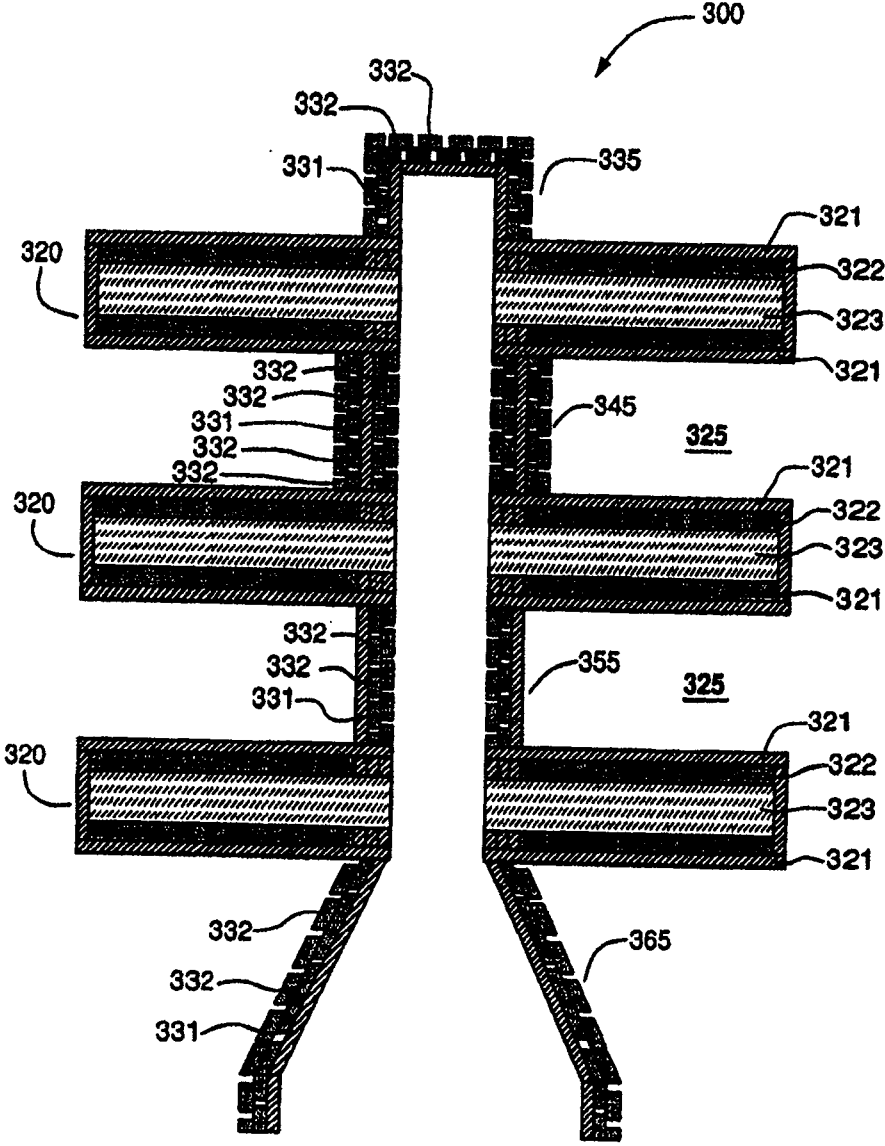


图 2

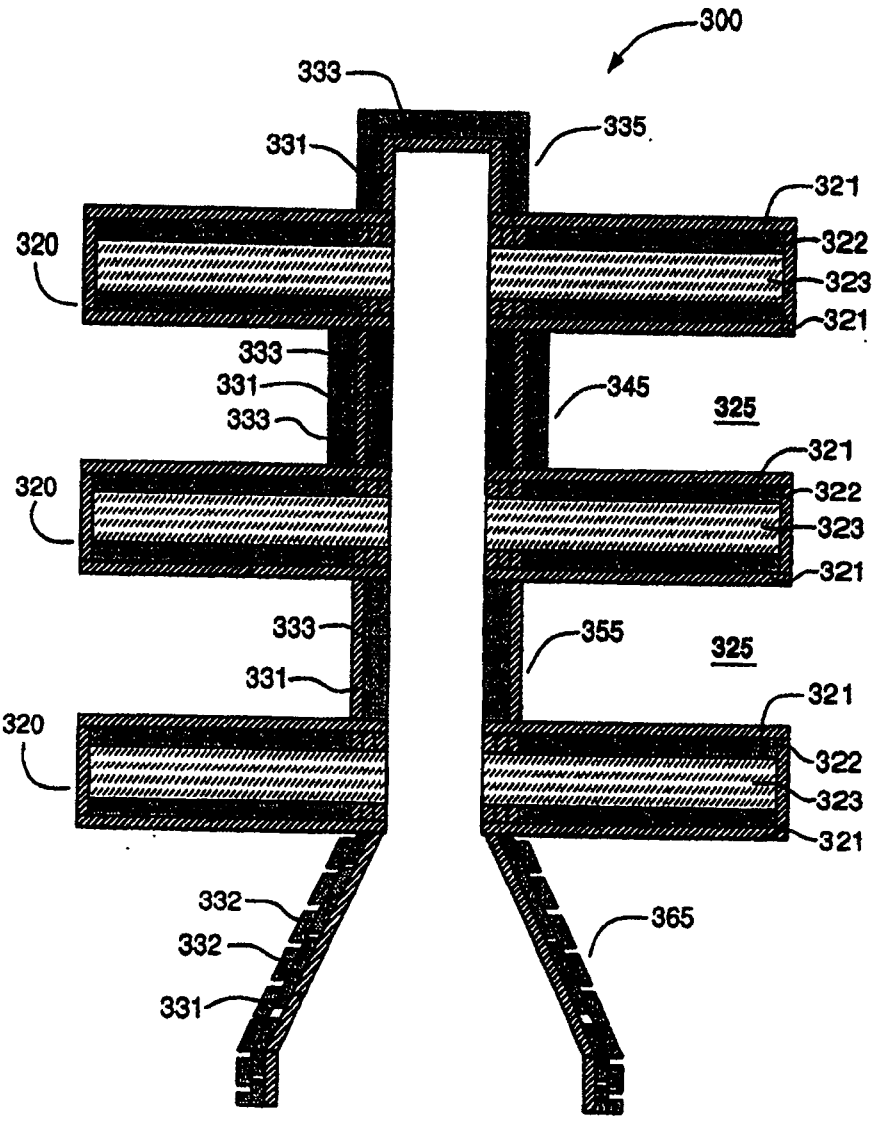


图 3

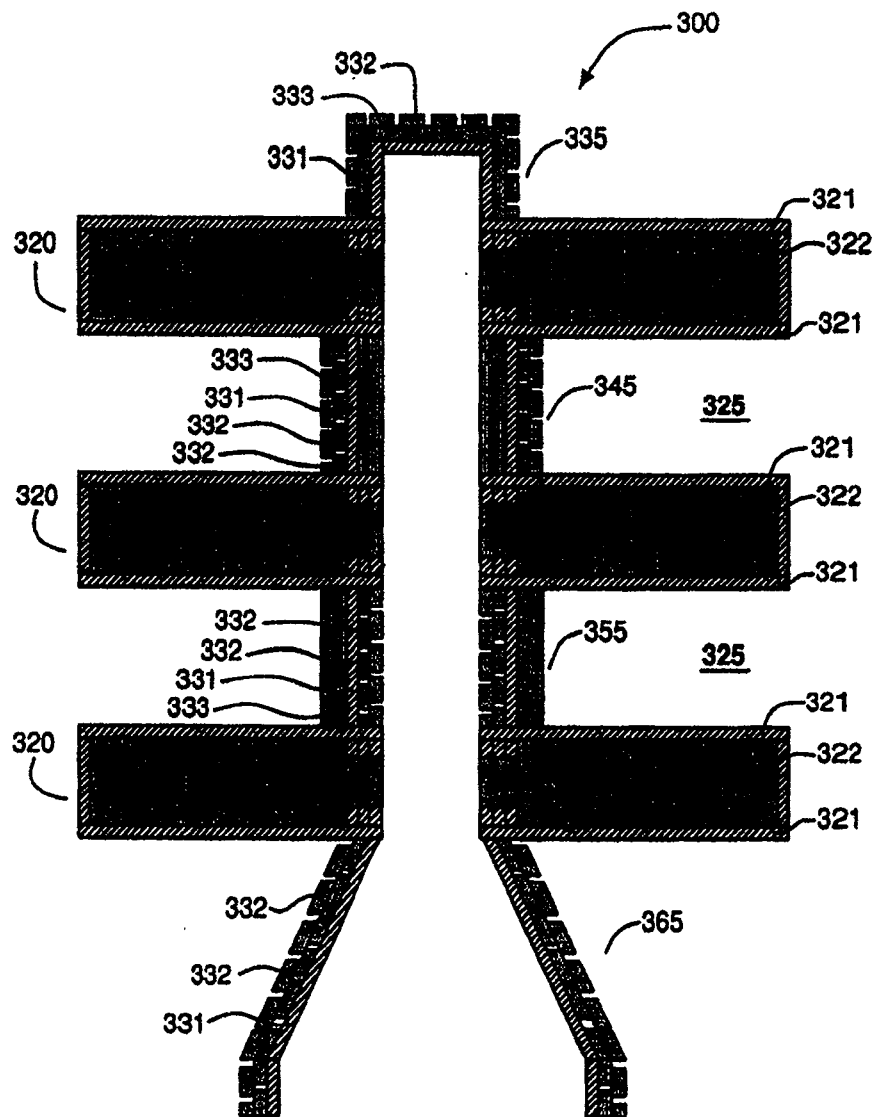


图 4