



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **321780**

(13) **B1**

(51) Int Cl.

B01D 71/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19984096	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1998.09.04	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1998.09.04	(30)	Prioritet	1997.09.05, BE, 9700726
(41)	Alm.tilgj	1999.03.08			
(45)	Meddelt	2006.07.03			
(73)	Innehaver	Vito-Vlaamse Instelling voor technologisch Onderzoek , Boeretang 200, B-2400 Mol, BE			
(72)	Oppfinner	Jan Luyten, Noestraat 119, B-3054 Vallbeek, BE Roger Leysen, Zwaanhof 14, B-2400 Mol, BE Walter Adriansen, Boshoeck 200, B-2400 Mol, BE Anita Buekenhoudt, Scheldeken 22, B-2000 Antwerpen, BE Jozef Cooymans, St Theresiastraat 60, B-2400 Mol, BE			
(74)	Fullmektig	Onsagers AS , Postboks 6963 St Olavs Plass, 0130 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Tett gass-separerende keramisk membran
(56)	Anførte publikasjoner	Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol.5, Third Edition,1979,s 281-283 WO A1 9424065

(57) Sammen drag

Foreliggende oppfinnelse gjelder en fremgangsmåte for å oppnå en gassseparerende tett keramisk membran som omfatter de følgende trinn: - et organisk dispergeringsmiddel blandes med et organisk løsningsmiddel for å danne en blanding, - et keramisk ione-ledende og/eller kombinasjons- ledende pulver hvis partikkelstørrelsesfordeling er slik at partikkelstørrelsen er lavere enn 10µm og mindre enn 1 µm for minst 25 % av volumet tilsettes til blandingen for å danne en suspensjon, - et organisk bindemiddel tilsettes til suspensjonen, - en suspensjon konverteres til en ønskelig form, - det organiske løsningsmidlet fjernes fra suspensjonen termisk og/eller ekstraksjon med et ikke-løsende fortynningsmiddel, og - det oppnådde produktet som har den ønskede formen gjennomgår en termisk behandling for å oppnå en tett struktur. Foreliggende oppfinnelse gjelder også membranen oppnådd ved nevnte fremgangsmåte og dens anvendelse under filtrering og/eller separasjon av gassblandinger.

Foreliggende oppfinnelse er relatert til en ny fremgangsmåte for å oppnå en tett keramisk membran, den tette keramiske membranen oppnådd ved nevnte fremgangsmåte og dens anvendelse i filtrering og separering av gassblandinger slik som luft.

- 5 Keramiske membraner anvendes for mange filtrerings- og separeringsanvendelser. Deres fordeler er spesielt høy mekanisk styrke, kjemisk stabilitet og gode termiske egenskaper.

Mange typer keramiske membraner har allerede blitt utviklet, og eksempler på disse membranene er beskrevet i EP-A-0650759 og EP-A-0766995. Alle
10 disse er porøse asymmetriske keramiske membraner.

Viktige parametre for anvendeligheten til en membran er porøsitet, porestørrelse, kjemisk stabilitet, mekanisk styrke, fuktningsegenskaper og renskapasitet.

- Membranene kan være selvbærende eller danne en enhet med en bærer.
15 Sistnevnte tilfelle vil normalt gjelde en porøs keramisk bærer bestående av f.eks. aluminiumoksid. En membran kan påtreffes i mange former, avhengig av den ønskede anvendelsen. Flate og rørformede utforminger møtes spesielt ofte. Keramiske membraner utgjør normalt multilagsystemer bygget opp ved å belegge en porøs bærer.

- 20 Tette gasseparerende membraner har allerede blitt beskrevet. En gjennomgang av mulige materialer, normalt i form av små pelletter (f.eks. 1 cm i diameter og 2 mm tykkelse), som har blitt testet i laboratorieskala, er gitt i doktoravhandlingen til R.H.E. Van Doorn med tittel "Oxygen Separator with Mixed Conducting Perovskite Membranes", R.H.E. Van Doorn, PhD
25 thesis, University of Twente 1996". En slik membran i rørform har blitt krevd av Balachandran. Disse inkluderer rør sammensatt av $\text{LaSrCoO}_{3-\alpha}$ og $\text{SiFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ materialer (referanse U. Balanchandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poebel, R.L. Mieville og P. Maiya, M.S. Kleefish, S. pei, T.P. Kobylinski og C.A. Udovich, A.C. Bose; American Ceramic Society
30 Bulletin Volume 74, nr. 1, januar 1995).

WO 94/24065 angir en tett gass-separerende membran av et ioneledende materiale bestående av en blandede oksider med en ikke-perovskittisk krystallinsk struktur som blir produsert ved å blande keramiske pulver, organisk løsemiddel og et bindemiddel, danne en suspensjon som blir formet

til ønskelig form for deretter å utsettes for en varmebehandling for å fjerne løsemiddelet og bindemiddelet. Tilslutt blir suspensjonen behandlet i et sintretringsstrinn. Denne type membraner er beheftet ved at det kan oppstå sprekker og deformasjoner som medfører gasslekkasjer.

- 5 Målsetningen med oppfinnelsen er å tilveiebringe en ny fremgangsmåte for å produsere en tett gasseparerende keramisk membran.

Oppfinnelsens målsetning kan oppnås ved de trekk som fremgår av følgende beskrivelse av oppfinnelsen og patentkravene.

- 10 Foreliggende oppfinnelse gjelder en ny fremgangsmåte for å oppnå en gasseparerende tett membran. Med "tett membran" skal det forstås at gassfluksen gjennom membranen vil være lavere enn ca. 10^{-11} mol/m²/s⁻¹/Pa⁻¹ og hvor membranen i henhold til oppfinnelsen er hovedsakelig sammensatt av et keramisk ioneledende materiale. Et slikt materiale kan være et
- 15 protonledende, oksygenledende eller kombinertledende (eng: mixed-conducting) oksider som har fluoritt, fluoritt-lignende, perovskitt eller perovskitt-lignende struktur, eller en blanding av disse. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen omfatter fordelaktig de følgende trinn:

- en organisk dispergeringsmiddel blandes med et organisk løsningsmiddel for å danne en blanding,
- 20 - et keramisk ioneledende og/eller kombinertledende pulver hvis partikkelstørrelsesfordelingen er slik at partikkelstørrelsen er mindre enn 10 µm og mindre enn 1 µm for minst 25 % av volumet blir tilsatt til blandingen for å danne en suspensjon,
- et organisk bindemiddel tilsettes til suspensjonen,
- 25 - suspensjonen konverteres til en ønskelig form,
- løsningsmidlet fjernes fra suspensjonen, termisk og/eller ved ekstraksjon ved hjelp av et ikke-løsende fortynningsmiddel (et koaguleringsmiddel slik som vann), og
- produktet som har den ønskede oppnådde formen gjennomgår en
- 30 termisk behandling for å oppnå en tett struktur til den ønskelige formen som utgjør den gasseparerende tette membran i henhold til oppfinnelsen.

Mengden av keramisk ioneledende og/eller kombinert-ledende pulver er fordelaktig større enn 15 volum% basert på det totale volumet til suspensjonen.

I henhold til oppfinnelsen, inneholder det keramiske pulveret en eller flere pulvere valgt fra gruppen bestående av protonledende, oksygenledende eller kombinertledende oksider som har en fluoritt, fluoritt-lignende, perovskitt eller perovskitt-lignende struktur eller en blanding av disse.

- 5 Mengden av organisk dispergeringsmiddel ligger fortrinnsvis mellom 0,1 og 5 vekt%, basert på den totale vektprosenten til suspensjonen.
Polyvinylpyrrolidon (PVP) er et mulig organisk dispergeringsmiddel som kan anvendes i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

- 10 Det organiske løsningsmidlet kan inneholde en eller flere substanser valgt fra gruppen bestående av N-metyl-2-pyrrolidon, dimetylformamid, dimetylsulfoksid, metyletylketon, dimetylacetamid (DMAC), tetrahydrofuran (THF), aceton, kloroform og dioksan.

- 15 Organiske bindemidler kan inneholde en eller flere polymerer valgt fra gruppen bestående av polysulfoner, poly(vinylidenfluorider) og polyakrylonitriler.

I henhold til oppfinnelsen, ligger vektforholdet mellom ioneledende pulver/organisk bindemiddel fordelaktig mellom 1 og 99, og fortrinnsvis mellom 4 og 20.

- 20 Den ønskede formen på det oppnådde produktet er en hulfiber, og vegtykkelsen er fortrinnsvis mellom 200 og 50 μm .

I henhold til et foretrukket utførelseseksempel, omfatter omdannelsen av suspensjonen til en hulfiberform de følgende trinnene:

- 25 - suspensjonen tvinges gjennom den ytterste konsentriske åpningen til en spinnedyse (eng: spinneret), mens et første koaguleringsmiddel tvinges gjennom den innerste konsentriske åpningen,
- den oppnådde fiberen dykkes ned i et koagulerende bad som består av et andre koaguleringsmiddel.

- 30 En spinnedyse er et ekstruderhode som har to konsentriske ekstruderingsåpninger. Under ekstrudering av en substans eller blanding gjennom den ytterste konsentriske åpningen, kan det dannes et langt hulfiber. Imidlertid vil disse fibre klappe sammen når de produseres med utilstrekkelig styrke. Av denne grunn er prosedyren å bygge opp et hydrostatisk trykk på innsiden av hulfiberen som dannes ved å tvinge en

væske gjennom den innerste konsentriske åpningen til spinnedyse. I tilfellet med koagulerbart stoff eller blanding, kan fiberen bli forsterket på innsiden ved å tvinge en koagulerende væske gjennom den innerste konsentriske åpningen, mens den ytterste koaguleres under påvirkning av en

5 koaguleringsvæske i et koagulerende bad.

I henhold til et annet foretrukket utførelsesseksempel, er den ønskede formen på det oppnådde produktet en flat form. Omdannelsen av den ønskede formen kan omfatte de følgende trinn:

- suspensjonen spres på en bærer,
- 10 - bæreren med suspensjonen dyttes ned i et koagulerende bad fylt med et første koaguleringsmiddel.

Det første og det andre koaguleringsmidlet anvendt i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen inneholder fordelaktig en eller flere substanser valgt fra gruppen bestående av vann, alkohol, blandinger av vann med organiske

15 løsningsmidler og/eller organiske tilsetningsmidler.

I den foreliggende oppfinnelse, kan den termiske behandlingen omfatte et kalsineringsstrinn og et sintretrinn.

Foreliggende oppfinnelsen er også relatert til den gasseparerende tette keramiske membranen oppnådd ved nevnte fremgangsmåte, og dermed til

20 anvendelsen av membranen for filtrering eller separering av en gassblanding slik som luft.

Eksempel

Fabrikkering av en gasseparerende hulfibermembran

a) Preparering av det ioneledende keramiske pulveret (LaSrCoFeO_{3-y}).

25 De følgende materialene ble malt i ca. 2 timer i en pulverisator på trinn 5 og som anvendte en 500 ml Si_3N_4 kulemølle med femti 15 mm malekuler og 200 ml aceton: 97,7 g La_2O_3 , 59,1 g SrCO_3 , 64,2 g CoO_4 og 15,9 Fe_2O_3 (Merck). Maleproduktet ble helt ut over en hullplate og tørket i et ekstraksjonskabinett. Etter tørking ble pulveret siktet i en foretrukket 355 μm

30 sikt. Pulveret ble så oppvarmet i en ovn med luftatmosfære opp til 925°C med en oppvarmingshastighet på 120°C/time. Etter ca. 10 timer ved 925°C ble pulveret avkjølt med en avkjølingshastighet på ca. 200°C/time. Pulveret ble så blandet i en halv time, og på denne måten ble LaSrCoFeO_{3-y} pulver oppnådd.

b) Preparering av suspensjonen

1,05 g PVP ble oppløst i 105 g NMP i en Dissmax-blander. 236 g av LaSrCOFeO_3 pulveret preparert under (a) ble tilsatt trinnvis til løsningen og blandet ved innstilling 10.

5 Denne blandingen er granulær og dårlig dispergert.

26,2 g polysulfon ble tilsatt trinnvis til blandingen, med blanderen på innstilling 10. Etter at hele mengden av polysulfon var blitt tilsatt ble blandingen fortsatt for ytterligere 30 min ved innstilling 10. En homogen suspensjon ble således oppnådd.

10 **c) Utforming til hulfibre ved hjelp av trykking (eng: spinning)**

Suspensjonen ble pumpet gjennom den ytterste åpningen til en spinnedyse ($\phi = 3,2 \text{ mm}$) mens en blanding av 50 % vann og 50 % NMP strømmer gjennom den innerste åpningen ($\phi = 1,2 \text{ mm}$) som et resultat av den hydrostatiske trykkdifferansen. Spinndysen er plassert 1 cm over væsknivået til det koagulerende badet som er ca. 50 cm dypt og fylt med vann på ca. 50°C.

15 Hulfibrene dannet på denne måten ble fjernet fra det koagulerende badet etter 2 min og plassert i isopropanol.

d) Termiske varmebehandlinger

Hulfibrene ble kalsinert i en ovn med luftatmosfære. Temperaturen økes til 20 600°C med oppvarmingshastighet på ca. 20°C/min. Denne temperaturen opprettholdes for 1 time. Avkjøling blir så utført til romtemperatur i en avkjølingshastighet på 300°C/time.

Dette kalsineringsstrinnet fjerner restene av organiske bindemidler (i dette tilfellet polysulfon).

25 Til slutt ble hulfibrene sintret ved å varme dem i luftatmosfære med en oppvarmingshastighet på 5°C/min til 900°C og videre med en oppvarmingshastighet på ca. 100°C/time til 1225°C. Denne temperaturen ble holdt konstant i 24 timer, etterfulgt av avkjøling til romtemperatur med en avkjølingstemperatur på ca. 300°C/time.

30 De oppnådde hulfibrene hadde en bøyefasthet målt ved firepunkts metoden på $75,4 \pm 26,5 \text{ Mpa}$.

De oppnådde hulfibrene kan anvendes for å separere gassblandinger (slik som f.eks. luft).

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å oppnå en gasseparerende tett keramisk membran,
karakterisert ved at den består av de følgende trinn:
 - et organisk dispergeringsmiddel blandes med et organisk
- 5 løsningsmiddel for å danne en blanding,
 - et keramisk ioneledende og/eller kombinertledende pulver hvis partikkelstørrelsesfordeling er slik at partikkelstørrelsen er mindre enn 10 μm og mindre enn 1 μm for minst 25 % av volumet tilsettes til blandingen for å danne en suspensjon,
- 10
 - et organisk bindemiddel tilsettes til suspensjonen,
 - suspensjonen konverteres til en ønskelig form,
 - det organiske løsningsmidlet fjernes fra suspensjonen termisk og/eller ved ekstraksjon med et ikke-løsende fortynningsmiddel, og
 - produktet oppnådd og som har den ønskede formen gjennomgår en
- 15 termisk behandling omfattende en kalsinering og et sintretrinn for å oppnå en tett struktur.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at mengden av keramiske ioneledende eller kombinertledende pulver er større enn 15 volum% basert på det totale
- 20 volumet til suspensjonen.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2,
karakterisert ved at det keramiske ioneledende og/eller kombinertledende pulveret velges fra gruppen bestående av protonledende, oksygenledende og/eller kombinertledende oksider som har en fluoritt,
- 25 fluoritt-lignende, perovskitt eller perovskitt-lignende struktur eller en blanding av disse.
4. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at mengden av organisk dispergeringsmiddel er mellom 0,1 og 5 vekt% basert på mengden av løsningen.
- 30 5. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at det organiske dispergeringsmidlet er polyvinylpyrrolidon.

6. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det organiske løsningsmidlet inneholder en eller flere substanser valgt fra gruppen bestående av N-metyl-2-pyrrolidon, dimetylformamid, dimetylsulfoksid, metyletylketon, dimetylacetamid, tetrahydrofuran, aceton, kloroform og dioksan.
7. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det organiske bindemidlet inneholder en eller flere polymerer valgt fra gruppen bestående av polysulfoner, poly(vinyliden fluorider) og polyakrylonitriler.
8. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at vektforholdet mellom det keramiske ioneledende og/eller kombinertledende pulveret/organiske bindemidlet er mellom 1 og 99, fortrinnsvis mellom 4 og 20.
9. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den ønskede formen er en hulfiber.
10. Fremgangsmåte i henhold til krav 9, karakterisert ved at konverteringen av suspensjonen til den ønskede formen omfatter de følgende trinn:
- suspensjonen tvinges gjennom den ytterste konsentriske åpningen til en spinndyse, mens et første koaguleringsmiddel tvinges gjennom den innerste konsentriske åpningen,
 - den oppnådde fiberen dykkes ned i et koagulerende bad som inneholder et andre koaguleringsmiddel.
11. Fremgangsmåte i henhold til krav 9, karakterisert ved at tykkelsen på veggen til hulfibrene er mellom 200 og 50 μm .
12. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av kravene 1-8, karakterisert ved at den ønskede formen er en flat form.
13. Fremgangsmåte i henhold til krav 12, karakterisert ved at konverteringen av suspensjonen til den ønskede formen omfatter de følgende trinn:
- suspensjonen spres utover en bærer, og

- bæreren i en suspensjon dykkes ned i et koagulerende bad fylt med et første koaguleringsmiddel.

14. Fremgangsmåte i henhold til krav 10 eller 13,
karakterisert ved at det første og det andre koaguleringsmidlet
5 inneholder en eller flere substanser valgt fra gruppen bestående av vann,
alkohol, blandinger av vann og organiske løsningsmidler og/eller organiske
dispergeringsmidler.
15. Anvendelse av en tett keramisk membran fremstilt i henhold til hvilken
som helst av metodene som angitt i krav 1-14, for filtrering og/eller
10 separering av en gassblanding.