



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 19 210 T2 2004.08.12**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 085 936 B1**

(51) Int Cl.7: **B01D 53/22**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 19 210.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NO98/00172**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 925 986.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/059702**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **25.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(30) Unionspriorität:

982321 20.05.1998 NO

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

Norsk Hydro ASA, Oslo/Osló, NO

(72) Erfinder:

**VIGELAND, Bent, N-3922 Porsgrunn, NO;
GLENNE, Rita, N-3925 Porsgrunn, NO; BREIVIK,
Turid, N-3942 Skjelsvik, NO; JULSRUD, Stein,
N-3713 Skien, NO**

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(54) Bezeichnung: **MEMBRANE UND IHRE ANWENDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine dichte Ein-Phasen-Membran mit sowohl hoher Ionen- als auch Elektronenleitfähigkeit, die in der Lage ist, Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Gasmischungen abzutrennen, sowie die Verwendung der Membran.

[0002] Anorganische Membranen beginnen, vielversprechend zu werden für die Verwendung in gewerblichen Verfahren zum Abtrennen von Sauerstoff aus einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch. Die vorgesehenen Anwendungen reichen von Sauerstoffpumpen kleinen Maßstabs für medizinische Verwendungen, bis hin zur integrierten Vergasung im großen Maßstab in kombiniert zyklischen Anlagen. Diese Technologie umfasst zwei verschiedene Arten von Membranmaterialien, feste Elektrolyten, die gemischte Leiter und ionische Leiter sind. In beiden Fällen geschieht der Transport durch anionische Lücken oder zwischenräumliche Defekte im Elektrolyten. Im Fall von reinen ionischen Leitern müssen die Elektronen in einem externen Kreislauf transportiert werden, während im Fall von gemischten Leitern kein externer Kreislauf notwendig ist, da Elektronen im Membranmaterial transportiert werden. Die treibende Kraft für den Transport im Fall des gemischten Leiters wird durch den Unterschied des partiellen Sauerstoffdrucks zwischen den beiden Seiten der Membran bereitgestellt, während im Fall des rein ionischen ein Zusatz an externem elektrischen Potential gegeben werden kann.

[0003] Aus gemischten leitenden Oxiden hergestellte Membranen, die bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden, können verwendet werden, um Sauerstoff aus einem sauerstoffhaltenden Gasgemisch selektiv zu entfernen, wenn über die Membran ein Unterschied im partiellen Sauerstoffdruck existiert. Der Sauerstofftransport geschieht, während molekularer Sauerstoff zu Sauerstoffionen dissoziiert, die zu der Seite der Membran mit geringem Druck migrieren und sich wieder verbinden, um Sauerstoffmoleküle zu bilden. Elektronen migrieren durch die Membran in der entgegengesetzten Richtung, um die Ladung zu konservieren. Die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff die Membran durchdringt, wird hauptsächlich durch zwei Faktoren gesteuert, die Diffusionsrate innerhalb der Membran und die Rate des Grenzflächen-Sauerstoffaustausches. Diffusions-gesteuerte Sauerstoffpermeabilität ist bekannt dafür, bei hohen Temperaturen proportional zur abnehmenden Membrandicke zuzunehmen (Fick'sches Gesetz). Mit der abnehmenden Dicke der Oberfläche wird die Oberflächenaustauschkontrolle wichtiger. In vergangenen Jahren wurde die Verwendung von dichten gemischten leitenden Membranen in verschiedenen Verfahren beschrieben. Beispiele sind die Sauerstoffproduktion, die in der europäischen Patentanmeldung Nr. 95100243.5 (EP-A-663230), dem US-Patent 5,240,480, US-Patent 5,447,555, US-Patent 5,516,359 und US-Patent 5,108,465 beschrieben ist, die partielle Oxidierung von Kohlenwasserstoffen, beschrieben in US-Patent 5,714,091 und der europäischen Patentanmeldung Nr. 90134083.8 (EP-A-438902), die Herstellung von Synthesegas, beschrieben im US-Patent 5,356,728, sowie die Anreicherung eines Spülgases zur Umwandlung fossiler Energie mit wirtschaftlicher CO₂-Abnahme, die in den nichtpublizierten internationalen Patentanmeldungen Nr. PCT/NO97/00170, PCT/NO97/00171 und PCT/NO97/00172 (Norsk Hydro ASA) beschrieben ist.

[0004] Für die Anwendung von MCM-(Mixed Conducting Membrane, gemischte leitende Membran)Technologie, muss die Membran zusätzlich zu ihrer Eigenschaft, ein guter gemischter Leiter zu sein, bestimmte Bedingungen erfüllen. Diese fallen in zwei Kategorien der thermodynamischen und mechanischen Stabilität. Das Membranmaterial muss thermodynamisch über den geeigneten Temperaturbereich und partiellen Sauerstoffdruckbereich stabil sein. Des Weiteren muss das Membranmaterial gegenüber den zusätzlichen Komponenten in der Gasphase und gegenüber einer festen Phase, die damit in Kontakt steht (z. B. Trägermaterial), stabil sein. Dies erfordert unterschiedliche Materialien für unterschiedliche Anwendungen.

[0005] Bisherige Berichte über sauerstoffpermeable Membranen haben sich mit Perowskit-verwandten Materialien, basierend auf der allgemeinen Formel ABO_{3-δ}, befasst, wobei A und B Metallionen darstellen, δ einen Wert zwischen 0 und 1 hat, was die Konzentration von Sauerstofflücken anzeigt. In der idealisierten Form der Perowskit-Struktur ist es erforderlich, dass die Summe der Valenzen von A-Ionen und B-Ionen gleich 6 ist. Als "Perowskite" bekannte Materialien sind eine Klasse von Materialien, die eine Röntgen-identifizierbare kristalline Struktur auf der Grundlage der Struktur des Minerals Perowskit, CaTiO₃, aufweisen. Die Perowskit-artigen Oxide ABO_{3-δ}, die auf den A- und B-Stellen Dotiersubstanzen enthalten, sind vielversprechende Materialien für sauerstoffpermeable Membranen. In solchen Materialien werden die Sauerstoffionen durch die Membran über Sauerstofflücken transportiert. Im Allgemeinen ist das große A-Stellenkation eine dreiwertige seltene Erde, während das kleinere B-Kation ein Übergangsmetall ist (z. B. LaCoO_{3-δ}). Das dreiwertige Seitenerden-Kation der A-Stelle ist im Allgemeinen teilweise durch zweiwertige alkalische Erden (z. B. Sr) ersetzt, um die Lückenkonzentration, δ/3, auf dem Sauerstoffuntergitter zu erhöhen. Eine ähnliche Erhöhung im Wert δ kann durch die teilweises Ersetzen des B-Stellenkations durch ein zweiwertiges Kation (Zn, Mg), oder häufiger durch ein weiteres gemischtwertiges Übergangsmetall (Fe, Ni, Cu) erreicht werden. Eins der zuerst berichteten Beispiele solcher Materialien ist La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ (Teraoka et al., Chem. Lett. (1985) 1743-1746). Die europäische Patentanmeldung Nr. 95100306.0 (EP-A-663232) und das US-Patent 5,712,220 beschreiben Zusammensetzung dieser Art für die Sauerstoffabtrennung.

[0006] Wenn A zweiwertig und B dreiwertig ist, ist δ annähernd 0,5. Eine Anzahl dieser Verbindungen nehmen

die Brown-Millerit-Struktur an, wo Sauerstofflücken in Schichten angeordnet sind. Zusammensetzungen dieser Art sind im US-Patent 5,714,091 und der internationalen Patentanmeldung Nr. PCT/US96/14841 zur Verwendung als Membranen in Reaktoren für die partielle Oxidation beschrieben. Wenn Sauerstoff aus einem sauerstoffhaltenden Gasgemisch abgetrennt wird, ist die Membran ein Leiter für Produktfluidionen und Elektronen. Wenn kein direkter Oxidationsprozess auf der Produktseite der Membran stattfindet, existiert ein relativ kleiner Unterschied im partiellen Sauerstoffdruck über die Membran, und demgemäß ist die treibende Kraft klein. Für solche Anwendungen ist es vorteilhaft, ein Membranmaterial zu verwenden, bei dem die Defekte ein zwischenräumlicher Sauerstoffüberschuss sind, mit dem Hauptanteil der stöchiometrischen Änderung im partiellen Sauerstoffdruckbereich, um den es sich handelt, an Stelle der Sauerstofflücken wie in den Perowskiten. Dies stellt einen maximalen Gradienten der Sauerstoffkonzentration in dem Material sicher bei geringen partiellen Sauerstoffdruckgradienten. Die Aktivierungsenergie für den Transport von Sauerstoffionen ist meistens geringer im Fall von Zwischengitterplätzen als im Fall von Lücken.

[0007] Die Hauptaufgabe der Erfindung war, eine Membran zu entwickeln, die in der Lage ist, Sauerstoff aus einem sauerstoffhaltendem Gasgemisch abzutrennen.

[0008] Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, eine Membran bereitzustellen, umfassend ein Material, das über den geeigneten Temperatur- und partiellen Sauerstoffdruckbereich thermodynamisch stabil ist.

[0009] Des Weiteren war es eine Aufgabe der Erfindung, eine Membran bereitzustellen, umfassend ein Material, das Strukturen besitzt, welche einen zwischenräumlichen Sauerstoffüberschuss aufnehmen können.

[0010] Des Weiteren war es eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine Membran bereitzustellen, umfassend ein Material, das sehr geringe chemische Expansion zeigt.

[0011] Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung war, eine Membran bereitzustellen, die gegenüber den zusätzlichen Komponenten in der Gasphase stabil ist.

[0012] Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung war eine Membran bereitzustellen, die gegenüber einer festen Phase, die mit der Membran in Kontakt steht, stabil ist.

[0013] Die Erfinder haben herausgefunden, dass eine dichte Ein-Phasen-Membran, umfassend ein gemischtes Metalloxidmaterial mit einem zwischenräumlichen Sauerstoffüberschuss, dargestellt durch die Formel: $A_y A'_y A''_y B_x B'_x B''_x B'''_x O_{4+\delta}$ wobei A, A' und A'' ausgewählt sind aus der Gruppe 1, 2 und 3 und den Lanthaniden; und B, B', B'' und B''' ausgewählt sind aus den Übergangsmetallen gemäß dem Periodensystem der Elemente nach IUPAC, worin $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq y' \leq 2$, $0 \leq y'' \leq 2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq x'' \leq 1$, $0 \leq x''' \leq 1$ und x und y jeweils eine Zahl darstellen, so dass $y + y' + y'' = 2$, $x + x' + x'' + x''' = 1$ und δ eine Zahl ist, worin $0 < \delta < 1$, was den Sauerstoffüberschuss quantifiziert, sowohl hohe Ionen- als auch Elektronen-Leitfähigkeit aufweist und in der Lage ist, Sauerstoff aus einem sauerstoffhaltenden Gasgemisch abzutrennen.

[0014] Des Weiteren haben die Erfinder herausgefunden, dass diese Membran geeignet war zur Verwendung für die Herstellung von reinem Sauerstoff, für die Sauerstoffanreicherung eines Spülgases zur Umwandlung fossiler Energie, für die Synthesegasherstellung und für die Herstellung von Sauerstoff für die Anwendung in katalytischen oder nicht-katalytischen Prozessen, bei denen Sauerstoff einer der Reaktanten ist.

[0015] Die Membran ist besonders geeignet in Anwendungen mit hohen CO_2 und H_2O -partiellen Drücken. Somit ist die Membran geeignet für die O_2 -Anreicherung eines CO_2 -enthaltenden Spülgases für die Umwandlung fossiler Energie mit wirtschaftlicher CO_2 -Abnahme. Vorzugsweise sind A, A' und A'' der Formel ausgewählt aus der Gruppe 2, 3 und den Lanthanid-Metallen. Die Struktur des komplexen Oxids ist dergestalt, dass die d-Blockmetalle nominal mit Sauerstoff 6-koordiniert sind, wobei Schichten von Sauerstoffoctaedern gebildet werden, die übereinander gestapelt sind. Angrenzende Schichten sind im Verhältnis von $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ zueinander verschoben. Die Lanthanid-Metalle sind zwischen diesen Schichten angeordnet. In der Lanthanid-Schicht sind die Zwischenraumpositionen für überschüssigen Sauerstoff frei. Die Struktur wird im Allgemeinen als die " K_2NiF_4 -Struktur" bezeichnet, nach der Verbindung K_2NiF_4 (C. N. Rao und I. Gopalakrishnan "New Directions in the Solid State Chemistry" Cambridge University Press 1997).

[0016] Bevorzugte gemischte leitende dichte Oxide sind durch die Formel $\text{La}_2\text{N}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ dargestellt, wobei x zwischen 0 und 1 ist und B ausgewählt ist aus Nickel, Eisen, Cobalt und Kupfer. Der Zweck der Ersetzung für Ni besteht hauptsächlich darin, das Material für die jeweiligen partiellen Sauerstoffdrücke zu optimieren.

[0017] In der Praxis wird ein sauerstoffhaltendes Gas, wie etwa Luft, in Kontakt mit der festen Membran auf einer Seite, der ersten Zone entlang geführt. Wenn das sauerstoffhaltende Gas mit der festen Membran in Kontakt kommt, wird Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert, die durch die festen Elektrolyten zur Oberfläche der anderen Seite transportiert werden, die der zweiten Zone mit einem geringeren partiellen Sauerstoffdruck gegenüber steht. An der zweiten Zone werden die Sauerstoffionen entweder zu Sauerstoffgas oxidiert (Produktion von reinem Sauerstoff) oder oxidiert und mit einer Anreicherung eines Spülgases aus H_2O und/oder CO_2 verbraucht (Umwandlung fossiler Energie mit CO_2 -Abnahme). Die an der Oberfläche, welche der zweiten Zone gegenüber steht, freigesetzten Elektronen werden über die feste Membran zurück zu der Oberfläche, die der ersten Zone gegenüber steht, zurücktransportiert. Die Gesamtleitfähigkeiten (Ionen- und Elektronen-) der Membranen liegen im Bereich von 60–100 S/cm und die Membranen sind daher für derartige Verfahren gut geeignet. Die treibende Kraft für das Verfahren ist der Unterschied des partiellen Sauerstoffdrucks

über die Membran, welcher einen Sauerstoffionenkonzentrationsgradienten durch die Membran herbeiführt. Der Sauerstofffluss durch die Membranen wird entweder durch oberflächenkinetische Beschränkungen (auf einer Seite oder auf beiden Seiten) kontrolliert oder durch Volumendiffusionsbeschränkungen. Die Sauerstoffflussgeschwindigkeiten von beispielsweise den $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ -Membranen (0,3–4 mm Dicke) zeigen einen beträchtlichen Grad an Oberflächenaustauschkontrolle, die mit abnehmender Temperatur steigt.

[0018] **Fig. 1** zeigt typische Flussraten für reines $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Bei den höchsten Temperaturen erscheinen die Steigungen ähnlich, aber wenn die Temperatur verringert wird, zeigen die Steigungen sehr unterschiedliches Verhalten, was ein Hinweis darauf sein kann, dass der Oberflächenaustausch beim Sauerstofftransportverfahren zunehmend wichtiger wird, wenn die Temperatur abnimmt. Scheinbare Gesamtaktivierungsenergien für den Sauerstofffluss im Temperaturbereich von 900–1000°C waren 55–80 kJ/mol, was etwa 75–150 kJ/mol geringer ist als für bekannte Perowskit-verwandte Materialien, basierend auf der allgemeinen Formel ABO_3 (Carter et al. Solid State Ionics 53–56 (1992) Seiten 597–605). Aktivierungsenergien für Volumentransport und Oberflächenaustausch wurden als (40 ± 15) und (100 ± 10) kJ/mol jeweils geschätzt.

[0019] Die Flussgeschwindigkeiten sind schwach von der Ersetzung abhängig, wie in **Fig. 2** dargestellt. Die höchsten Raten wurden gefunden, wenn B ausgewählt war aus Eisen und $x = 0,1$, entsprechend $1,0 \text{ mlcm}^{-2}\text{min}^{-1}$ bei 975°C für eine 0,5 mm dicke Membran in einem partiellen Sauerstoffdruckgradienten von $\Delta \log(P_{\text{O}_2}/\text{bar}) = 2,3$ ($P_{\text{O}_2} = 0,5$ bar an der Einfüllseite). Die Oberflächenaustauschkontrolle kann mit einer katalytischen Schicht auf einer oder auf beiden Seiten reduziert werden, oder die Oberflächenfläche kann vergrößert werden mit einer porösen Schicht desselben Materials. Im letzteren Fall kann die poröse Schicht auch als mechanischer Träger für die dichte dünne Membran fungieren (z. B. wie beschrieben im US-Patent 5,240,480).

[0020] Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft dieser Membranmaterialien ist die geringe so genannte "chemische Expansion". Wenn die Stöchiometrie eines Materials mit dem Sauerstoffdruck variiert, wird eine Volumenänderung mit der Änderung des partiellen Sauerstoffdrucks beobachtet.

[0021] Dieser Effekt, der als "chemische Expansion" bezeichnet wird, verursacht eine Belastung, wenn das Material einem partiellen Sauerstoffdruckgradienten unterzogen wird, und beschränkt somit, wie dünn eine Membran sein kann, ohne mechanisch zu brechen. Die Membranmaterialien der vorliegenden Erfindung zeigen sehr geringe chemische Expansionen, wodurch dieses Problem minimiert wird. Für die Anwendung des Abtrennens oder Rückgewinnens von Sauerstoff aus einem Gasgemisch, das Sauerstoff enthält, bei erhöhten Temperaturen, muss das Membranmaterial über den geeigneten Temperatur- und partiellen Sauerstoffdruckbereich thermodynamisch stabil sein. Des Weiteren muss das Membranmaterial gegenüber den zusätzlichen Komponenten in der Gasphase stabil sein. Die Membranmaterialien der vorliegenden Erfindung, mit der " K_2NiF_4 -Struktur", sind als Membranen in Anwendungen mit hohen CO_2 -Drücken geeignet. Bei 950°C und partiellen Sauerstoffdrücken unterhalb von 1 bar schätzt man, dass die Materialien bei CO_2 -Drücken von bis zu 2–6 bar stabil sind.

[0022] **Fig. 3** zeigt ein versuchsweises Stabilitätsdiagramm bei konstanter Temperatur (950°C) für $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ in Gegenwart von CO_2 und O_2 . Die Stabilität der $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ -Materialien gegenüber der Reaktion mit CO_2 nimmt mit steigender Temperatur zu. Daher können diese Materialien bei beispielsweise 1000°C (und 1100°C) bei CO_2 -Drücken von bis zu etwa 10 und 30 bar verwendet werden. Diese Materialien werden auch gegenüber überhitztem Dampf stabil sein, mit Dampfdrücken von über 100 bar oberhalb von 1000°C. Diese relativ hohe Stabilität gegenüber H_2O und CO_2 macht diese Materialien als Membranen für die O_2 -Anreicherung von Dampf oder CO_2 -enthaltenden Spülgasen geeignet. Das Membranmaterial muss gegenüber jeder Festphase, die mit ihm in Kontakt kommt, wie etwa Träger- und Dichtungsmaterialien, bei der Betriebstemperatur stabil sein. Der thermische Expansionskoeffizient (TEC) der Membran der vorliegenden Erfindung beträgt etwa $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und passt gut zu verschiedenen geeigneten Dichtungsmaterialien gemäß der nichtpublizierten internationalen Patentanmeldung Nr. PCT/NO97/00169 (Norsk Hydro ASA).

[0023] Die Membran der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden, um Sauerstoff aus einem sauerstoffenthaltenden Gas oder Gasgemisch abzutrennen. Wenn ein sauerstoffenthaltendes Gas mit einem mäßig hohen partiellen Sauerstoffdruck an einer Seite der Membran entlanggeführt wird, adsorbiert Sauerstoff an der Membranoberfläche und dissoziiert, wird ionisiert und diffundiert durch die feste Membran als zwischenräumlicher Sauerstoffüberschuss, und wird als Sauerstoffgas an der Seite der Membran mit dem niedrigen partiellen Sauerstoffdruck desorbiert. Der notwendige Elektronenkreislauf für dieses Ionisierungs-/Deionisierungsverfahren wird intern in dem Oxid durch dessen Elektronenleitfähigkeit beibehalten. Typische gemischte leitende Oxide zeigen eine Sauerstoffionen-Leitfähigkeit im Bereich von 0,01 S/cm bis 10 S/cm und eine Elektronenleitfähigkeit im Bereich von etwa 1 S/cm zu 1000 S/cm bei Betriebsbedingungen.

[0024] Eine Membran der vorliegenden Erfindung, beispielhaft dargestellt durch nichtersetztes $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$, hat eine typische Gesamtleitfähigkeit (Elektronen- und Ionen-) bei Betriebsbedingungen im Bereich von etwa 60 S/cm–100 S/cm im Temperaturbereich von 600–1000°C. Die Erfindung wird in den Figuren und den Beispielen weiter erklärt und erläutert.

[0025] **Fig. 1** zeigt den Sauerstofffluss gegen die umgekehrte Temperatur von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Membranen mit verschiedener Dicke (mm).

[0026] **Fig. 2** zeigt den Sauerstofffluss gegen umgekehrte Temperatur von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$, wobei $x = 1$ und $0,1$ und B jeweils Kupfer, Cobalt oder Eisen ist.

[0027] **Fig. 3** zeigt ein versuchsweise Stabilitätsdiagramm bei konstanter Temperatur (950°C) für die nominale Kationenzusammensetzung entsprechend $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ in Gegenwart von CO_2 und O_2 .

Beispiel 1:

[0028] Dieses Beispiel beschreibt die Aktivierungsenergie für den Sauerstofffluss von nichtsubstituiertem $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Das Pulver des erfindungsgemäßen Membranmaterials wird durch sanfte chemische Verfahren synthetisiert und zu $> 95\%$ theoretische Dichte gesintert. Die Reinheit der gesinterten Scheiben wird durch XRD (Röntgen-Defraktion) untersucht. Zwei verschiedene Arten experimenteller Geräte sind zur Durchführung von Messungen der Sauerstoffpermeabilität konstruiert worden. Im erste Typ wird die Membran bei Umgebungsdruck in Abwesenheit eines gesamten Druckgradienten gehalten. Im zweiten Typ wird die Membran bei einem Gesamtdruckgradienten von bis zu 20 bar gehalten. Die Sauerstoffflüsse, in Einheiten von $\text{ml min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ sind in **Fig. 1** dargestellt für Membranen mit unterschiedlicher Dicke. Bei den höchsten Temperaturen scheinen die Steigungen ähnlich zu sein, aber wenn die Temperatur verringert wird, zeigen die Steigungen sehr andere Verhalten. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass der Oberflächenaustausch in höherem Maße wichtig wird, in dem Sauerstofftransportprozess, wenn die Temperatur fällt. Eine weitere mögliche Erklärung für die schlechte Reproduzierbarkeit des gemessenen Flusses ist die mögliche thermodynamische Instabilität des $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ bei niedrigen Temperaturen. Wenn die Temperatur sinkt, nimmt δ zu, wenn eine größere Fraktion des Ni von der zweiwertigen Form zur dreiwertigen Form konvertiert wird. Bei einem limitierenden δ zersetzt sich $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ zu Verbindungen, die mehr dreiwertiges Ni enthalten ($\text{La}_3\text{Ni}_4\text{O}_{10}$ oder $\text{LaNiO}_{3-\delta}$). Die mögliche erhöhte Wichtigkeit der Oberflächenkontrolle, wenn die Temperatur sinkt, kann detaillierter untersucht werden. Bei konstanter Temperatur sollte die Flussrate (J_{O_2}) von der Membrandicke (d) abhängig sein, gemäß der Formel:

$$1/J_{\text{O}_2} = (d_s + d)/j_b$$

[0029] Der Parameter d_s ist proportional zum Grad der Oberflächenkontrolle und kann als offensichtliche zusätzliche Volumendicke aufgrund der Resistenz der Oberflächen, die in dem Transportprozess eine Rolle spielen, angesehen werden. Der zweite Parameter, j_b , ist die Flussrate für eine volumenkontrollierte Membran mit einer einheitlichen Dicke. In dem die gemessenen Flussdaten dieser Gleichung angeglichen werden, können die Parameter d_s und j_b erhalten werden:

$$1/J_{\text{O}_2} = (d_s + d)/j_b$$

Temperatur $^\circ\text{C}$	D_s (mm)	J_b ($\text{ml min}^{-1}\text{cm}^{-2}$)
900	0,83	0,532
925	0,74	0,597
950	0,66	0,652
975	0,58	0,696
1.000	0,51	0,729

[0030] Im Temperaturbereich von $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ variieren scheinbare Aktivierungsenergien für den Sauerstofffluss innerhalb des Bereiches von $55\text{--}80$ kJ/mol. Die Parameter d_s und j_b ergeben Aktivierungsenergien von (40 ± 15) kJ/mol und (100 ± 10) kJ/mol für jeweils Volumentransport und Oberflächenaustausch. Diese Aktivierungsenergien sind im Vergleich mit ähnlichen Daten, die von z. B. Carter et al. Solid State Ionics 53–56 (1992) berichtet wurden, niedrig. Aus deren Arbeit können die folgenden Aktivierungsenergien (kJ/mol) im Temperaturbereich von $800\text{--}900^\circ\text{C}$ abgeleitet werden:

	Oberflächenaustausch	Volumentransport
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	150 kJ/mol	70 kJ/mol
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	70 kJ/mol	120 kJ/mol

Beispiel 2:

[0031] Dieses Beispiel beschreibt den Sauerstofffluss mit nichtsubstituiertem und B-Stellen-substituiertem $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Die Sauerstoffflüsse in Einheiten von $\text{ml cm}^{-2}\text{min}^{-1}$ von nichtsubstituiertem und B-Stellen-substituiertem $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt wurden, sind in **Fig. 2**

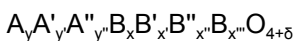
als Funktion der Temperatur angegeben, wobei $x = 0$ und $0,1$, und B Cu, Co oder Fe ist. Die Flussraten sind nur schwach abhängig von der Art und dem Grad der Substitution. Wenn man sich auf die Region der hohen Temperatur ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$) konzentriert, ist es offensichtlich, dass die Substitutionen den Sauerstofffluss nicht stark beeinflussen. Eine Kupfersubstitution scheint einen geringfügig negativen Effekt auf den Fluss zu haben, wie es zu erwarten wäre, da die Wirkung von Kupfer darin besteht, die Konzentration von überschüssigem Sauerstoff zu verringern. Eine Cobaltsubstitution mit der Wirkung einer Erhöhung der Überschusssauerstoffkonzentration sollte erwartungsgemäß den Fluss erhöhen. Man sieht jedoch keine klare Erhöhung für einen Substitutionsgrad von $x = 0,1$. Ähnlich der Cobaltsituation sollte Eisen erwartungsgemäß eine positive Wirkung auf den Fluss haben, wobei diese Wirkung mit Eisen stärker sein sollte. Fig. 2 zeigt einen geringfügigen derartigen Effekt an. Im Temperaturbereich von $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ variieren die scheinbaren Aktivierungsenergien für den Sauerstofffluss innerhalb des Bereichs von $55\text{--}80$ kJ/mol für sowohl nichtsubstituiertes als auch substituiertes Material.

Beispiel 3:

[0032] Dieses Beispiel beschreibt die thermische und chemische Expansion. Die auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellte beanspruchte Membran wurde in einem Dilatometer untersucht. Der thermische Expansionskoeffizient (TEC) für nichtsubstituiertes und B-Stellen-substituiertes $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ wurde als etwa $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ im Temperaturbereich von $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ gemessen, was im Vergleich mit anderen sauerstoffabtrennenden Membranmaterialien niedrig ist. Bei erhöhter Temperatur wurde die Änderung in der Länge der Proben als Funktion des partiellen Sauerstoffdrucks gemessen. Bei 920°C entspricht eine Änderung im partiellen Sauerstoffdruck von 10^{-5} bis 1 bar einer linearen chemischen Expansion von $0,004\%$. Im Vergleich mit anderen sauerstoffabtrennenden Membranmaterialien ist die chemische Expansion niedrig. Die bereitgestellten Beispiele demonstrieren, dass die erfindungsgemäßen Membranen hervorragende Sauerstoffmembranen sind mit Sauerstoffflussgeschwindigkeiten in der Größenordnung $1 \text{ mlmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$ für $0,5$ mm dicke Membranen bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ mit einer treibenden Kraft entsprechend $\Delta\log(P_{\text{O}_2}/\text{bar}) = 2,3$. Die Membranen haben niedrige scheinbare Aktivierungsenergien für den Sauerstofffluss im Bereich von $55\text{--}80$ kJ/mol. Die Flussgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien sind relativ unabhängig von der Substitution bei Membranen, die durch die Formel $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ dargestellt werden, wenn $x = 0,1$ und B Ni, Cu, Co oder Fe ist. Unter den zuvor genannten Bedingungen wird der Fluss hauptsächlich durch die Oberflächenaustauschkinetik bestimmt. Die Oberflächenaustauschkontrolle kann auf der anderen Seite mit einer katalytischen Schicht auf einer oder beiden Seiten reduziert werden, oder durch das Vergrößern der Oberfläche durch eine poröse Schicht. Der thermische Expansionskoeffizient ist bei etwa $14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ niedrig. Die lineare chemische Expansion dieser Sauerstoffmembranmaterialien ist bei $0,004\%$ für $\Delta\log(P_{\text{O}_2}/\text{bar}) = 5$ sehr niedrig. Des Weiteren haben die Membranen der vorliegenden Erfindung wichtige Vorteile im Vergleich mit bisher berichteten Sauerstoffmembranmaterialien, wie etwa hohe Stabilität bei hohen Drücken von CO_2 und H_2O kombiniert mit hohen Flussgeschwindigkeiten, niedrigen Aktivierungsenergien für den Sauerstofffluss, niedrige chemische Expansion und niedrige thermische Expansion.

Patentansprüche

1. Dichte Ein-Phasen-Membran mit sowohl hoher Ionen- als auch Elektronenleitfähigkeit, mit der Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Gasmischungen abgetrennt werden kann, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Membran eine Metalloxidmischung mit interstitiellem Sauerstoffüberschuss umfasst, die durch die folgende Formel wiedergegeben wird:

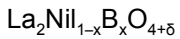


wobei A, A' und A'' aus den Gruppen 1, 2 und 3 sowie den Lanthanoiden und B, B', B'' und B''' aus den Übergangsmetallen gemäß dem Periodensystem der Elemente nach IUPAC ausgewählt werden, wobei $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq y' \leq 2$, $0 \leq y'' \leq 2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq x'' \leq 1$, $0 \leq x''' \leq 1$, und x und y jeweils eine Zahl darstellen, so dass $y + y' + y'' = 2$, $x + x' + x'' + x''' = 1$, und δ eine Zahl darstellt, die den Sauerstoffüberschuss angibt, wobei $0 < \delta < 1$.

2. Dichte Ein-Phasen-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Metalloxidmaterial eine " K_2NiF_4 -Struktur" aufweist.

3. Dichte Ein-Phasen-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A, A', und A'' der Summenformel aus den Gruppen 2, 3 oder den Lanthanoiden ausgewählt werden.

4. Dichte Ein-Phasen-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Metalloxidmischung eine "K₂NiF₄-Struktur" mit folgender Formel aufweist:



wobei x eine Zahl zwischen 0 und 1 ist und B aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Eisen, Kobalt und Kupfer ausgewählt wird.

5. Verwendung einer Membran nach Anspruch 1–4 zur Herstellung von reinem Sauerstoff.

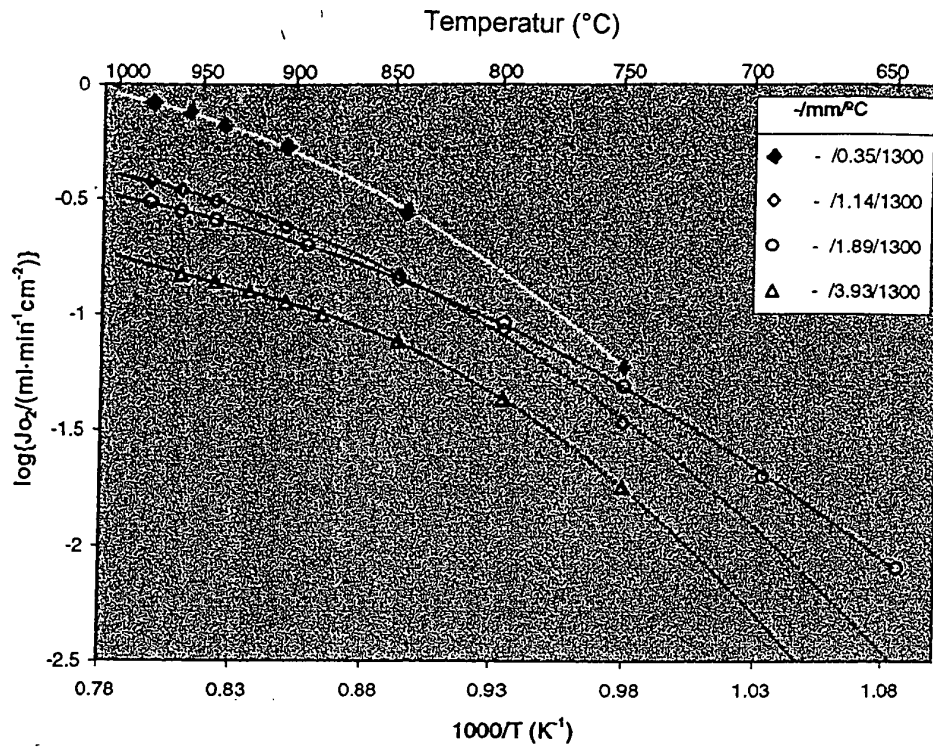
6. Verwendung einer Membran nach Anspruch 1–4 zur Anreicherung eines Spülgases mit Sauerstoff für die Umwandlung fossiler Energien.

7. Verwendung einer Membran nach Anspruch 1–4 zur Anreicherung eines Spülgases mit Sauerstoff für die Anwendung in der Herstellung von Synthesegas.

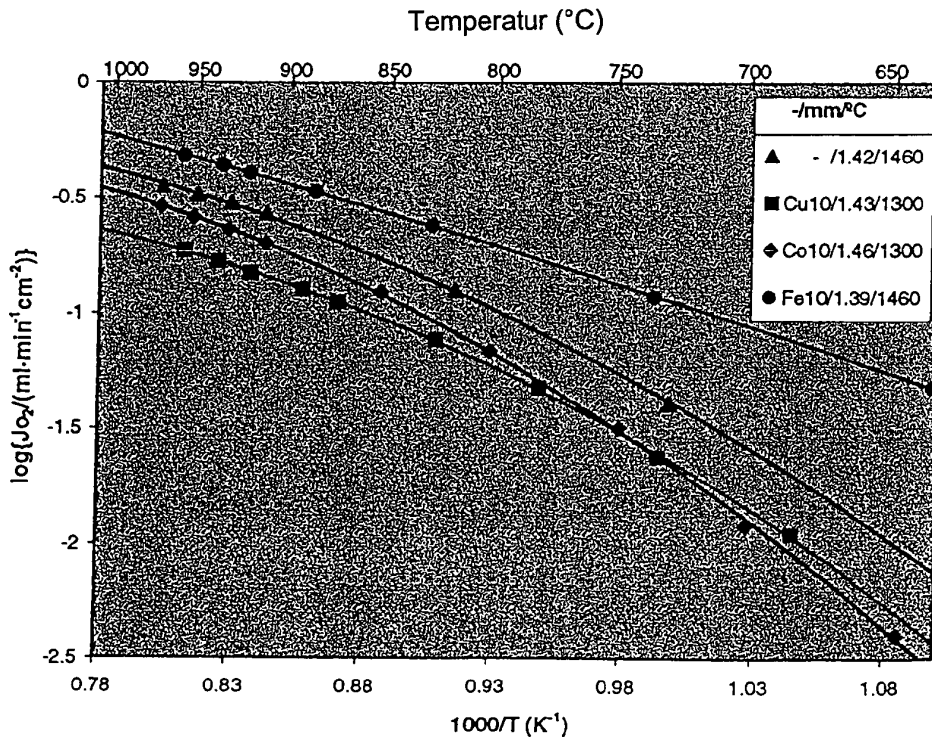
8. Verwendung einer Membran nach Anspruch 1–4 zur Herstellung von Sauerstoff für die Anwendung in jedem katalytischen oder nicht katalytischen Verfahren, in dem Sauerstoff eines der Reaktionsmittel ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

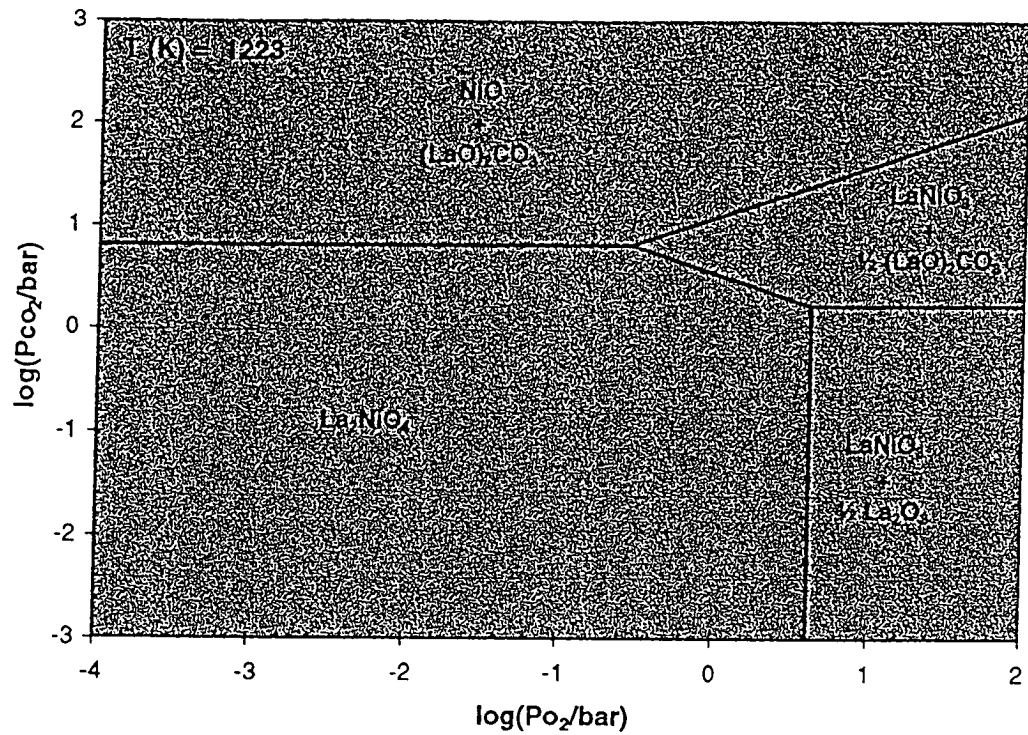
Anhängende Zeichnungen



Figur 1:
Sauerstofffluss gegen die umgekehrte Temperatur von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Membranen mit unterschiedlicher Dicke (mm)



Figur 2:
Sauerstofffluss gegen die umgekehrte Temperatur von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ wobei $x=0$ und $0,1$ und B jeweils Kupfer, Cobalt oder Eisen ist.



Figur 3:
Tentatives Stabilitätsdiagramm bei konstanter Temperatur (950°C) für die nominale Kationenzusammensetzung entsprechend $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ in Gegenwart von CO_2 und O_2 .