



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 255 146**

51 Int. Cl.:
B01D 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **98870188 .4**

96 Fecha de presentación : **02.09.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **0900587**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.1999**

54 Título: **Membrana cerámica densa de separación de gas.**

30 Prioridad: **05.09.1997 BE 9700726**

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **16.06.2006**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **06.07.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **06.07.2009**

73 Titular/es: **“VLAAMSE INSTELLING VOOR
TECHNOLOGISCH ONDERZOEK”, afgekort
“V.I.T.O.”**
Boeretang 200
2400 Mol, BE

72 Inventor/es: **Adriansens, Walter;**
Luyten, Jan;
Buekenhoudt, Anita;
Coymans, Jozef y
Leysen, Roger

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 255 146 T5

DESCRIPCIÓN

Membrana cerámica densa de separación de gas.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de una membrana cerámica densa, la membrana cerámica densa obtenida por dicho procedimiento y su uso en la filtración y separación de mezclas de gases tales como el aire.

10 **Descripción de la técnica anterior**

Las membranas cerámicas han sido utilizadas ya, en general, durante algún tiempo, para numerosas aplicaciones de filtración y separación. Sus ventajas son, en particular, su alta resistencia mecánica, su estabilidad química y sus buenas propiedades térmicas.

Numerosos tipos de membranas cerámicas han sido ya desarrolladas y ejemplos de ellas son las membranas descritas en los documentos EP-A-0650759 y EP-A-0766995. En todos los casos, se trata de membranas cerámicas asimétricas porosas.

Parámetros importantes para las aplicaciones de una membrana son la porosidad, el tamaño de los poros, la estabilidad química, la resistencia mecánica, las propiedades de humectación y la capacidad de limpieza.

Las membranas pueden ser autoportantes o formar una unidad con un elemento portador. Este último caso, se suele relacionar con un portador cerámico poroso constituido, por ejemplo, por óxido de aluminio. Una membrana se puede encontrar en numerosas formas, dependiendo de la aplicación deseada. En particular, se encuentran diseños planos y tubulares. Las membranas cerámicas suelen ser sistemas multicapa construidos revistiendo un portador poroso.

Ya han sido descritas membranas densas de separación de gases. Una revisión de los posibles materiales, normalmente en la forma de gránulos pequeños (por ejemplo, de un diámetro de 1 cm y un espesor de 2 mm), que se han ensayado a escala de laboratorio, se proporciona en la Tesis del Doctorado en Físicas de R.H.E. Van Doom titulada "Oxygen Separator with Mixed Conducting Perovskite Membranes"; R.H.E. Van Doom, Tesis Doctoral, Universidad de Twente 1996. En realidad, dicha membrana ha sido reivindicada en forma tubular por Balachandran. Esto implica tubos compuestos de materiales de LaSrCoO_{3-x} y $\text{SiFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ (ref. U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poepel, R.L. Mieville y P. Malya, M.S. Kleefish, S. Pel, T.P. Kobylinski y C.A. Udovich, A.C. Bose; American Ceramic Society Bulletin volumen 74, nº 1, enero 1995). El documento WO 94/24065 da a conocer un procedimiento para la preparación de membranas cerámicas densas, que comprende la mezcla de un polvo cerámico conductor iónico con un disolvente, un aglutinante y un dispersante, convertir luego la suspensión en la forma deseada, extraer el disolvente y tratar térmicamente el producto obtenido para conseguir una estructura densa. El polvo cerámico presenta un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 micrómetros.

Objetivo de la invención

El objetivo de la invención es dar a conocer un nuevo procedimiento para la obtención de una membrana cerámica densa de separación de gases.

Elementos característicos de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de una membrana densa de separación de gases. El término "membrana densa" tal como se entiende en la presente invención significa que el flujo de gas a través de la membrana será inferior a aproximadamente $10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}, \text{ s}^{-1}, \text{ Pa}^{-1}$ y la membrana según la invención está principalmente compuesta por un material cerámico conductor iónico. Dicho material puede consistir en óxidos conductores de protones, conductores de oxígeno o conductores mixtos que contengan una estructura de fluorita, o similar a la fluorita, perovskita (óxido de calcio y titanio) o estructura similar a la perovskita o una mezcla de ellos. El procedimiento según la invención comprende ventajosamente las etapas siguientes:

- un dispersante orgánico se mezcla con un disolvente orgánico para formar una mezcla,
- un polvo cerámico conductor iónico y/o conductor mixto, cuya distribución de tamaños de partículas es tal que el tamaño de la partícula es inferior a $10 \mu\text{m}$ y, en por lo menos un 25% en volumen, es inferior a $1 \mu\text{m}$, se añade a dicha mezcla para formar una suspensión,
- un aglutinante orgánico se añade a dicha suspensión,
- la suspensión se convierte en una forma deseada,
- el disolvente se extrae desde dicha suspensión mediante extracción con un no disolvente (un agente coagulante tal como agua) y

- el producto que presenta la forma deseada obtenida, se somete a un tratamiento térmico para obtener una estructura densa de la forma deseada, que constituye la membrana densa de separación de gases según la invención.

5

En una forma de realización preferida, la cantidad de polvo cerámico conductor iónico y/o conductor mixto es superior al 15% en volumen en base al volumen total de la suspensión. Según la invención, el polvo cerámico contiene uno o más polvos seleccionados de entre el grupo constituido por óxidos conductores de protones, conductores de oxígeno o conductores mixtos que presentan una estructura de fluorita, o similar a la fluorita, perovskita o compuesto similar a la perovskita o una mezcla de éstos.

10

Preferentemente, la cantidad de dispersante orgánico está comprendida entre 0,1 y 5% en peso, sobre la base del peso total de la suspensión. La polivinilpirrolidona (PVP) es un posible dispersante orgánico que se puede utilizar en el procedimiento según la invención.

15

El disolvente orgánico puede contener una o más sustancias seleccionadas de entre el grupo constituido por N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dimetil sulfóxido, metil etil cetona, dimetilacetamida (DMAC), tetrahidrofurano (THF), acetona, cloroformo y dioxano.

20

El aglutinante orgánico puede contener uno o más polímeros seleccionados del grupo constituido por polisulfonas, fluoruros de polivinilideno y poliacrilonitrilos.

Según la invención, la relación en peso de polvo cerámico conductor de iones/aglutinante orgánico está comprendida preferentemente entre 1 y 99 y más preferentemente entre 4 y 20.

25

La forma deseada del producto obtenido es una fibra hueca y el espesor de su pared está comprendido preferentemente entre 200 y 50 μm .

30

Según una forma de realización preferida, la conversión de la suspensión a una forma de fibra hueca comprende las etapas siguientes:

- la suspensión se hace pasar a través de la abertura concéntrica más exterior de una hilera, mientras que un primer agente coagulante se hace pasar a través de la abertura concéntrica más interior,

35

- la fibra obtenida se sumerge en un baño coagulante que contiene un segundo agente coagulante.

40

Una hilera es una cabeza de extrusión que dispone de dos salidas de extrusión concéntricas. Durante la extrusión de una sustancia o mezcla a través de la abertura concéntrica más exterior, se podría formar una fibra hueca larga. Sin embargo, estas fibras se aplastan cuando son obtenidas con una resistencia mecánica inadecuada. Por este motivo, el procedimiento ha de establecer una presión hidrostática en el interior de la fibra hueca que se forma forzando el paso de un líquido a través de la abertura concéntrica más interior de la hilera. En el caso de una sustancia coagulable o mezcla, la fibra se puede reforzar en el interior forzando el paso de un líquido coagulante a través de la abertura concéntrica más interior, mientras que la parte exterior es coagulada bajo la influencia de un líquido coagulante en un baño coagulante.

45

Según otra forma de realización preferida, la forma deseada del producto obtenido es una forma plana. La conversión de la forma deseada puede comprender las etapas siguientes:

50

- la suspensión se dispersa sobre un portador,
- el portador con la suspensión se sumerge en un baño coagulante llenado con un primer agente coagulante.

55

En una forma de realización preferida, el primer y el segundo agentes coagulantes, utilizados en el procedimiento según la invención, contienen una o más sustancias seleccionadas del grupo constituido por agua, alcohol, mezclas de agua con disolventes orgánicos y/o aditivos orgánicos.

60

En la presente invención el tratamiento térmico puede comprender una etapa de calcinación y una etapa de sinterización.

La presente invención se refiere, asimismo, a la membrana cerámica densa de separación de gases obtenida por dicha procedimiento y al uso de dicha membrana para la filtración o la separación de mezclas de gases tales como aire.

65

Descripción detallada de la invención**Ejemplo**5 *Fabricación de una membrana de fibra hueca de separación de gases*a) *Preparación del polvo cerámico conductor iónico (LaSrCoFeO_{3-y})*

10 Los siguientes materiales son molidos en un pulverizador durante unas 2 horas al ajuste 5 utilizando un molino de bolas de 500 ml Si_3N_4 con 50 bolas de molienda de 15 mm y 200 ml de acetona: 97,7 g de La_2O_3 , 59,1 g de SrCO_3 , 64,2 g de CoO_4 y 15,9 g de Fe_2O_3 (Merck). El producto molido se vierte en una bandeja de cribado y se seca en un armario de extracción. Después del secado, el polvo se criba en una criba preferida de 355 μm . A continuación, el polvo se calienta en una estufa que contiene una atmósfera de aire a 925°C con una régimen de calentamiento de 120°C/h. Transcurridas unas 10 horas a 925°C, el polvo se enfría a una régimen de enfriamiento de aproximadamente 200°C/h. El polvo se mezcla durante media hora. De este modo, se obtiene un polvo de LaSrCoFeO_{3-y} .

b) *Preparación de la suspensión*

20 1,05 g de PVP se disuelven en 105 de NMP en un mezclador Dissmax. 236 g del polvo LaSrCoFeO_3 , del polvo preparado según el apartado (a), se añaden gradualmente a la solución y se mezclan en el ajuste 10.

Esta mezcla es granular y tiene una dispersión deficiente.

25 26,2 g de polisulfonas se añaden, gradualmente, a la mezcla, con una mezcla en el ajuste 10. Después de añadirse la cantidad completa de polisulfona se realiza la mezcla durante otros 30 minutos en el ajuste 10. Se obtiene una suspensión homogénea.

c) *Formación de fibras huecas con ayuda de una hilatura*

30 La suspensión se bombea a través de la abertura más exterior de una hilera ($\varnothing = 3,2$ mm), mientras una mezcla de 50% de agua y 50% de NMP circula a través de la abertura más interior ($\varnothing = 1,2$ mm) como resultado de la diferencia de presión hidrostática. La hilera está situada 1 cm por encima del nivel de líquido del baño coagulante que tiene una profundidad aproximada de 50 cm y está relleno con agua a aproximadamente 50°C. Las fibras huecas formadas de este modo fueron extraídas del baño coagulante transcurridos 2 minutos y colocadas en isopropanol.

d) *Tratamientos térmicos*

40 Las fibras huecas se calcinan en una estufa con una atmósfera de aire. La temperatura se aumenta a 600°C a una régimen de calentamiento de aproximadamente 20°C/min. Esta temperatura se mantiene durante una hora. A continuación, se realiza el enfriamiento a la temperatura ambiente a una régimen de enfriamiento de 300°C/h.

Esta etapa de calcinación elimina el aglutinante orgánico residual (en este caso, polisulfona).

45 Y por último, las fibras huecas sinterizadas calentándolas en una atmósfera de aire con una régimen de calentamiento de 5°C/min a 900°C y a continuación, con un régimen de calentamiento de elevación de aproximadamente 100°C/h a 1225°C. Esta temperatura se mantiene constante durante 24 horas, después de lo cual se realizó el enfriamiento a temperatura ambiente con una régimen de enfriamiento de aproximadamente 300°C.

50 Las fibras huecas obtenidas presentan una resistencia de flexión medida por el procedimiento de cuatro puntos de 75,4 Mpa +/- 26,5.

Las fibras huecas obtenidas se pueden utilizar para separar mezclas de gases (tales como, por ejemplo, aire).

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una membrana cerámica densa de separación de gases, que comprende las etapas siguientes:

- un dispersante orgánico se mezcla con un disolvente orgánico para formar una mezcla,
- un polvo cerámico conductor iónico y/o conductor mixto, cuya distribución de tamaño de partículas es tal que el tamaño de partículas es inferior a $10\ \mu\text{m}$ y por lo menos 25% en volumen, es inferior a $1\ \mu\text{m}$, se añade a dicha mezcla para formar una suspensión,
- un aglutinante orgánico se añade a dicha suspensión,
- la suspensión se convierte en una forma deseada,
- el disolvente orgánico se extrae de dicha suspensión mediante extracción con un no disolvente,
- el producto obtenido, y que presenta la forma deseada, se somete a un tratamiento térmico que comprende una etapa de calcinación y una etapa de sinterización para obtener una estructura densa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad de polvo cerámico conductor iónico y/o conductor mixto es superior al 15% en volumen en base al volumen total de la suspensión.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el polvo cerámico conductor iónico y/o conductor mixto se selecciona de entre el grupo constituido por un óxido conductor de protones, conductor de oxígeno y/o conductor mixto que presenta una estructura de fluorita o similar a la fluorita, perovskita o similar a perovskita o una mezcla de ellas.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la cantidad de dispersante orgánico está comprendida entre 0,1 y 5% en peso en base a la cantidad de solución.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el dispersante orgánico es polivinilpirrolidona.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el disolvente orgánico contiene una o más sustancias seleccionadas de entre el grupo constituido por N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dimetil sulfóxido, metil etil cetona, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, acetona, cloroformo y dioxano.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el aglutinante orgánico contiene uno o más polímeros seleccionados de entre el grupo constituido por polisulfonas, fluoruros de polivinilideno y poliacrilonitrilos.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la relación en peso del polvo cerámico conductor iónico y/o conductor mixto/aglutinante orgánico está comprendida entre 1 y 99, preferentemente, entre 4 y 20.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la forma deseada es una fibra hueca.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la conversión de la suspensión a la forma deseada comprende las etapas siguientes:

- se hace pasar la suspensión a través de la abertura concéntrica más exterior de una hilera, mientras que se hace pasar un primer agente coagulante forzosamente a través de la abertura concéntrica más interior, y
- la fibra obtenida se sumerge en un baño coagulante, que contiene un segundo agente coagulante.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el espesor de la pared de las fibras huecas está comprendido entre $200\ \mu\text{m}$ y $50\ \mu\text{m}$.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la forma deseada es una forma plana.

ES 2 255 146 T5

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la conversión de la suspensión a la forma deseada comprende las etapas siguientes:

- la suspensión se dispersa sobre un portador y
- el portador con la suspensión se sumerge en un baño coagulante relleno con un primer agente coagulante.

14. Procedimiento según la reivindicación 10 ó 13, **caracterizado** porque el primer y el segundo agentes coagulantes contienen una o más sustancias seleccionadas de entre el grupo constituido por agua, alcohol, mezclas de agua con disolventes orgánicos y/o dispersantes orgánicos.