



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 145**

51 Int. Cl.:
C04B 38/00 (2006.01)
B01D 53/32 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06706352 .9**
96 Fecha de presentación : **23.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1846345**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Cuerpos compuestos a base de fibras huecas cerámicas, procedimiento para su producción y su utilización.**

30 Prioridad: **04.02.2005 DE 10 2005 005 464**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2010

73 Titular/es: **Uhde GmbH**
Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 Dortmund, DE
Borsig Process Heat Exchanger GmbH

72 Inventor/es: **Werth, Steffen;**
Dinges, Nicole;
Kilgus, Mirjam y
Schiestel, Thomas

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 338 145 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 338 145 T3

DESCRIPCIÓN

Cuerpos compuestos a base de fibras huecas cerámicas, procedimiento para su producción y su utilización.

5 El presente invento se refiere a unos cuerpos compuestos a base de fibras huecas cerámicas, que se adecuan sobresalientemente para el enriquecimiento de oxígeno a partir de fluidos que contienen oxígeno, o para la realización de reacciones de oxidación.

10 Se conocen en sí las fibras huecas cerámicas. Su producción se ha descrito por ejemplo en los documentos de patente de los EE.UU. US-A-4.222.977 o US-A-5.707.584.

15 S. Liu, X. Tan, K. Li y R. Hughes informan en J. Mem. Sci. 193(2001) 249-260, acerca de la producción de membranas y fibras huecas cerámicas a base de $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2,975}$. Se produjeron unas fibras huecas estancas a los gases y se investigaron sus propiedades mecánicas así como su microestructura.

20 En CIMTEC 2002, páginas 249-258, J. Luyten informa acerca de la producción de fibras perovsquíticas cerámicas. Se describen unas fibras huecas a base de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

25 J. Tong, W. Yang, B. Zhu y R. Cai informan en J. Mem. Sci. 5229(2002) 1-15 acerca de investigaciones acerca de membranas cerámicas dopadas con zirconio del tipo de perovsquita para la separación de oxígeno. Se describen unas membranas a base de $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$.

30 Otros materiales cerámicos que conducen hidrógeno son conocidos a partir de los documentos US-A-6.165.431, US-A-6.146.549, US-A-6.471.921 y US-A-6.592.782.

35 Ciertas membranas a base de materiales cerámicos se pueden producir, por un lado, de una manera estanca a los gases, y, por otro lado, ciertos materiales cerámicos seleccionados presentan una permeabilidad para el oxígeno y por lo tanto se pueden emplear para la separación de oxígeno a partir de mezclas gaseosas. Unas posibles aplicaciones de tales materiales cerámicos son especialmente unas aplicaciones para altas temperaturas, tales como p.ej. la separación de gases o también reactores con membranas de nuevo tipo.

40 El empleo de materiales cerámicos que conducen oxígeno en reactores para reacciones de oxidación se ha descrito por ejemplo en los documentos US-A-6.214.757, US-A-6.033.632 y US-A-6.641.626.

45 Un compendio acerca de las posibilidades de empleo y de los materiales empleados para materiales cerámicos que conducen iones a altas temperaturas se encuentra en The Electrochemical Society Interface [El Interfaz de la Sociedad Electroquímica], verano del 2001, páginas 22-27.

50 Los procedimientos conocidos para la producción de fibras huecas cerámicas comprenden un proceso de hilatura, en el cual, en una primera etapa, se producen unas fibras en bruto elásticas a base de una masa hilable, que contiene precursores del material cerámico y un polímero. La porción del polímero es calcinada y quemada a continuación a altas temperaturas y resultan unas fibras huecas puramente cerámicas.

55 Al hilar se efectúa un proceso de inversión de fases y resultan en la primera etapa por regla general unas membranas porosas. Éstas también pueden ser calcinadas estancamente por medio de una regulación controlada de la temperatura.

Las fibras producidas de esta manera son comparativamente estables mecánicamente, no obstante, ellas muestran naturalmente la fragilidad y la sensibilidad a la rotura, que son típicas para los materiales cerámicos.

60 Se encontró por fin con sorpresa que unas fibras huecas cerámicas a base de materiales seleccionados se pueden combinar con otras piezas moldeadas o con otras fibras huecas cerámicas adicionales para proporcionar unas estructuras más complejas, y se pueden unir por sinterización. Esto puede efectuarse sin el empleo de agentes adhesivos provisionales. Resultan unas estructuras con una estabilidad manifiestamente más alta, cuya manipulación, en particular también en atención a consideraciones de seguridad, se ha mejorado esencialmente.

65 Ya se conocen ciertos cuerpos compuestos a base de fibras huecas inorgánicas. El documento de patente alemana DE 100 43 666 C1 describe un material aislante cerámico, que se compone de un apilamiento desordenado de cortos fragmentos de fibras. Éstos pueden estar también unidos entre sí junto a los sitios de contacto.

70 El documento de solicitud de patente británica GB 2.022.565 A describe unas fibras huecas a base de un material inorgánico con paredes porosas y con una evolución anisótropa de los volúmenes de poros, considerada a lo largo de la sección transversal. Se divulgan unas combinaciones de fibras huecas metálicas, que son retorcidas unas con otras y no están sinterizadas conjuntamente.

75 El presente invento se basa en el sorprendente reconocimiento de que unos precursores de materiales cerámicos seleccionados se sinterizan conjuntamente con otros materiales de una manera muy eficiente, al calentar junto a los

ES 2 338 145 T3

sitios de contacto, sin que para ello sea necesario el empleo de un agente auxiliar tal como un pegamento o una barbotina.

5 Una misión del presente invento es la puesta a disposición de unas estructuras a base de una o varias fibra(s) hueca(s) cerámica(s) o a base de fibras huecas cerámicas junto con otras piezas moldeadas.

10 Todavía otra misión adicional del presente invento es la puesta a disposición de unos procedimientos sencillos para la producción de estas estructuras, en los cuales se puedan emplear unos dispositivos usuales para la producción de cuerpos moldeados cerámicos.

15 El presente invento se refiere a un cuerpo compuesto que contiene por lo menos una fibra hueca a base de un material cerámico que transporta oxígeno, el cual es un material cerámico que conduce aniones oxigenados y electrones, o una combinación de un material cerámico que conduce aniones oxigenados y de un material cerámico o no cerámico que conduce electrones, estando en contacto la superficie externa de la fibra hueca con la superficie externa de la misma fibra hueca o de otra fibra hueca a base de un material cerámico que transporta oxígeno, y estando los sitios de contacto unidos por sinterización.

20 Una forma de realización adicional del presente invento se refiere a un cuerpo compuesto que contiene por lo menos una fibra hueca a base de un material cerámico que transporta oxígeno, que es un material cerámico que conduce aniones oxigenados y electrones o una combinación de un material cerámico que conduce aniones oxigenados y de un material cerámico o no cerámico que conduce electrones, estando previsto junto a una superficie frontal, preferiblemente junto a ambas superficies frontales, de la fibra hueca un elemento de conexión unido con ésta, de manera preferida un elemento de conexión, unido con la fibra hueca por sinterización, para la aportación o evacuación de fluidos.

25 Las fibras huecas empleadas conforme al invento pueden presentar unas secciones transversales arbitrarias, por ejemplo unas secciones transversales poligonales, de forma elipsoidal o en particular de forma circular.

30 Como fibras huecas han de entenderse en el marco de esta memoria descriptiva unas estructuras, que tienen un espacio interior hueco y cuyas dimensiones externas, es decir el diámetro o las dimensiones lineales, pueden ser arbitrarias.

35 Por el concepto de fibras huecas se han de entender en el marco de esta memoria descriptiva, junto al significado clásico de este concepto, también unos capilares con unos diámetros externos de 0,5 a 5 mm así como unos tubos con unos diámetros externos de más que 5 mm.

40 Los diámetros externos o las dimensiones lineales preferidos/as de las fibras huecas fluctúan en la región de hasta 5 mm. Se emplean de manera especialmente preferida unas fibras huecas con unos diámetros externos de menos que 3 mm.

45 Como fibras huecas han de entenderse, dentro del marco de esta memoria descriptiva, unas fibras huecas con unas longitudes arbitrarias. Ejemplos de ellas son unos monofilamentos huecos o unas fibras cortadas huecas (monofilamentos con una longitud finita).

50 En los cuerpos compuestos conforme al invento se emplean típicamente unas fibras huecas cerámicas, cuya longitud sobrepasa considerablemente al diámetro externo. Las fibras huecas cerámicas empleadas de manera preferente presentan unas relaciones de la longitud al diámetro externo, que son por lo menos de 50 : 1, de manera preferida por lo menos de 100 : 1 y en particular por lo menos de 200 : 1.

55 Los cuerpos compuestos conformes al invento constituyen unas estructuras con una forma geométrica previamente determinada (al contrario que unas acumulaciones de fibras huecas en montones desordenados con una orientación estadística), que han resultado mediante reunión de por lo menos una fibra hueca, de manera preferida de varias fibras huecas, para dar un cuerpo compuesto, teniendo este cuerpo compuesto por lo menos un espacio interno formado por el volumen interno de las fibras huecas y por lo menos un espacio externo formado por el volumen que rodea a las fibras huecas. El cuerpo compuesto está estructurado típicamente de tal manera que el espacio interno puede ser recorrido por un fluido, que se puede empobrecer con oxígeno durante el paso a través del espacio interno, siendo transportado el oxígeno a través de las paredes de las fibras huecas cerámicas hasta dentro del espacio externo. Son posibles también unas disposiciones, en las cuales el transporte del oxígeno se efectúa en una dirección inversa.

60 Los cuerpos compuestos conformes al invento pueden constituir unas combinaciones arbitrarias de fibras huecas cerámicas a base de un material cerámico que transporta oxígeno.

Así, por ejemplo, se pueden producir los siguientes cuerpos compuestos:

- 65
- varias fibras huecas dispuestas en contacto longitudinal en un mismo plano
 - varias fibras huecas trenzadas o retorcidas unas con otras

ES 2 338 145 T3

- varias fibras huecas combinadas para formar un cuerpo monolítico (elemento con canales múltiples a base de fibras huecas).

5 Mediante la flexibilidad y la elasticidad de las fibras en bruto, en las cuales la proporción de la fase (precursora) cerámica no es demasiado alta, son posibles muchas otras formas geométricas adicionales. Las fibras, mediante esta dotación de estructura, conservan su funcionalidad original (es decir la permeabilidad a los gases para la conducción de oxígeno).

10 Tales cuerpos compuestos pueden luego ser reunidos ulteriormente para formar módulos de membranas. Estos sistemas son apropiados en particular para el empleo en aplicaciones a altas temperaturas, tal como, p.ej. en la separación de gases o también como componentes de reactores con membranas.

15 Las fibras huecas empleadas conforme al invento se pueden producir mediante un proceso de hilatura de por sí conocido. En este contexto puede tratarse de un procedimiento de hilatura en solución, tal como una hilatura en seco o en húmedo, o de un procedimiento de hilatura de una masa fundida.

20 La masa que se ha de hilar, junto con el material cerámico finamente dividido o su precursor, comprende un polímero hilable.

El contenido del polímero hilable en la masa que se ha de hilar puede fluctuar dentro de amplios intervalos, pero típicamente es de 2 a 30% en peso, de manera preferida de 5 a 10% en peso, referida a la totalidad de la masa o solución de hilatura que se ha de hilar.

25 El contenido de material cerámico finamente dividido o de su precursor en la masa que se ha de hilar, puede fluctuar asimismo dentro de amplios intervalos, pero típicamente es de 20 a 90% en peso, de manera preferida de 40 a 60% en peso, referido a toda la masa o solución de hilatura que se ha de hilar.

30 El contenido de disolvente en la masa que se ha de hilar, puede fluctuar dentro de amplios intervalos, pero típicamente es de 10 a 80% en peso, de manera preferida de 35 a 45% en peso, referido a toda la solución de hilatura.

35 El tipo y la cantidad del polímero hilable y del material cerámico finamente dividido o de su precursor, se escogen de manera preferida de tal manera que se obtengan unas masas que precisamente todavía sean hilables, habiéndose de escoger lo más bajo que sea posible el contenido del polímero hilable.

40 La hilatura se efectúa mediante una extrusión de la solución de hilatura o de la masa de hilatura calentada y plastificada, a través de una boquilla anular, seguida por un enfriamiento en aire y/o una incorporación dentro de un baño de precipitación, que contiene un agente no disolvente para el polímero empleado en la masa de hilatura.

Después de esto, la fibra hueca en bruto obtenida se puede someter a otras etapas de tratamiento adicionales, por ejemplo a un corte para formar fibras cortadas o a un enrollamiento para el almacenamiento intermedio.

45 En una etapa de tratamiento que sigue a la conformación, la fibra hueca en bruto obtenida es combinada para dar el cuerpo compuesto deseado.

50 En este contexto puede tratarse de la combinación de varias fibras huecas en bruto iguales o también diferentes, o asimismo también de la combinación de una o varias fibras huecas junto a sus superficies frontales con por lo menos un elemento de conexión para la aportación o evacuación de fluidos, tales como líquidos o en particular gases.

55 La combinación de las fibras huecas en bruto puede efectuarse mediante técnicas arbitrarias. Ejemplos de ellas son la combinación manual, tal como la colocación yuxtapuesta de fibras huecas que discurren paralelamente entre sí, pero también unas técnicas que forman superficies textiles, tales como la producción de tejidos tricotados, tejidos de telar, cañamazos, tejidos de punto, tejidos trenzados o de estructuras retorcidas.

60 Después de la producción del cuerpo compuesto a base de la(s) fibra(s) hueca(s) en bruto, el polímero es eliminado de una manera de por sí conocida mediante un tratamiento térmico. Esta etapa comprende también la formación de un material cerámico a partir del precursor para un material cerámico y/o una sinterización conjunta de las partículas cerámicas finamente divididas. Mediante la elección de los parámetros de tratamiento, tal como del programa de temperaturas y de la atmósfera, se pueden regular las propiedades del material resultante del modo que es conocido para un experto en la especialidad.

65 Las fibras huecas contenidas en los cuerpos compuestos conformes al invento se componen de un material cerámico que transporta oxígeno. Los materiales de este tipo son de por sí conocidos.

Unos típicos valores para el transporte de oxígeno por los cuerpos compuestos conformes al invento son unos flujos de oxígeno de por lo menos $0,01 \text{ Ncm}^3/(\text{min} * \text{cm}^2)$, de manera preferida de por lo menos $0,1 \text{ Ncm}^3/(\text{min} * \text{cm}^2)$.

ES 2 338 145 T3

cm²), medidos como un valor medio a lo largo de toda la superficie del cuerpo compuesto considerado. En este caso Ncm³ significa centímetros cúbicos en condiciones normales (a 1 bar y 25°C). Los valores indicados para el flujo de oxígeno se determinan para las finalidades de esta memoria descriptiva a 950°C y con una diferencia de presiones parciales de oxígeno entre ambas fases gaseosas libres, de 0,2 bares, siendo de 0,2 bares la más alta presión parcial de oxígeno.

Estos materiales cerámicos se pueden componer de unos materiales que conducen aniones oxigenados y de electrones. Sin embargo, se pueden emplear también unas combinaciones de diferentes materiales cerámicos o de materiales cerámicos y no cerámicos, por ejemplo unas combinaciones de materiales cerámicos que conducen aniones oxigenados y de materiales cerámicos que conducen electrones o unas combinaciones de diferentes materiales cerámicos, que en cada caso conducen aniones oxigenados y electrones, o de las cuales no todos los componentes presentan una propiedad de conducción de oxígeno, o unas combinaciones de estos materiales cerámicos que conducen oxígeno con unos materiales no cerámicos, tales como metales.

Ejemplos de preferidos sistemas multifásicos de membranas son unas mezclas a base de un material cerámico con capacidad de conducir iones y de otro material adicional con capacidad de conducir electrones, en particular un metal. Entre ellas se cuentan en particular unas combinaciones de unos materiales con estructuras de fluorita o estructuras emparentada con la de fluorita con unos materiales que conducen electrones, p.ej. combinaciones de ZrO₂ o CeO₂, que eventualmente están dopados con CaO o Y₂O₃, con metales, tal como con paladio.

Otros ejemplos adicionales de preferidos sistemas multifásicos de membranas son unas estructuras mixtas con una estructura parcial de perovskita, es decir unos sistemas mixtos, de los cuales en el material sólido se presentan diferentes estructuras cristalinas, y por lo menos una de ellas es una estructura de perovskita, o una estructura emparentada con la de perovskita.

Los materiales que transportan oxígeno, empleados de manera preferente, son unos materiales cerámicos de óxidos, de los cuales son especialmente preferidos los que tienen una estructura de perovskita, o una estructura de brownmillerita o una estructura de Aurivillius.

Las perovskitas empleadas conforme al invento presentan de manera preferida la estructura ABO_{3-δ}, representando A unos cationes divalentes y B unos cationes trivalentes o de mayor valencia, siendo el radio iónico de A mayor que el radio iónico de B y siendo δ un número comprendido entre 0,001 y 1,5, de manera preferida entre 0,01 y 0,9 y de manera especialmente preferida entre 0,01 y 0,5, con el fin de producir la neutralidad eléctrica del material. En las perovskitas empleadas conforme al invento pueden presentarse también unas mezclas de diferentes cationes A y/o cationes B.

Las brownmilleritas empleadas conforme al invento tienen típicamente la estructura A₂B₂O_{5-δ}, poseyendo A, B y δ los significados arriba definidos. También en las brownmilleritas empleadas conforme al invento se pueden presentar unas mezclas de diferentes cationes A y/o cationes B.

Los cationes B pueden aparecer de manera preferente en varias etapas de oxidación. Una parte o también la totalidad de los cationes del tipo B pueden ser sin embargo también cationes trivalentes o de mayor valencia con una etapa de oxidación constante.

Unos materiales cerámicos de óxidos empleados de manera especialmente preferente contienen unos cationes del tipo A, que se seleccionan entre cationes del segundo grupo principal, del primer grupo secundario, del segundo grupo secundario, del grupo de los lantánidos o entre unas mezclas de estos cationes, preferiblemente a base de Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Ag²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ y/o de los lantánidos.

Unos materiales cerámicos de óxidos empleados de manera especialmente preferente contienen unos cationes del tipo B, que se seleccionan entre cationes de los grupos IIIB hasta VIIIB del sistema periódico y/o del grupo de los lantánidos, de los metales de los grupos principales tercero hasta quinto o entre unas mezclas de estos cationes, de manera preferida a base de Fe³⁺, Fe⁴⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Zr³⁺, Zr⁴⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Co²⁺, Co³⁺, Nd³⁺, Nd⁴⁺, Gd³⁺, Gd⁴⁺, Sm³⁺, Sm⁴⁺, Dy³⁺, Dy⁴⁺, Ga³⁺, Yb³⁺, Al³⁺, Bi⁴⁺, o entre mezclas de estos cationes.

Todavía otros materiales cerámicos de óxidos, empleados de manera especialmente preferente, contienen unos cationes del tipo B, que se seleccionan entre Sn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, lantánidos o mezclas de estos cationes.

Las aurivillitas empleadas conforme al invento presentan típicamente el elemento estructural (Bi₂O₂)²⁺ (VO_{3,5}[]_{0,5})²⁻ o elementos estructurales afines, significando [] un sitio con defecto de oxígeno

Se prefieren muy especialmente unos cuerpos compuestos, cuyo material cerámico que transporta oxígeno, con estructura de perovskita, contiene los elementos Ba, Sr, Fe, Zn y O o los elementos Ba, Co, Fe, Zr y O, en particular tiene la composición BaCo_xFe_yZr_zO_{3-δ}, dando la suma de x, y y z el valor 1, adoptando z un valor comprendido entre 0,1 y 0,5, poseyendo x un valor situado en la región de a*y, adoptando a un valor comprendido entre 0,8 y 1,2 y poseyendo δ el significado arriba definido.

ES 2 338 145 T3

El invento se refiere también a un procedimiento para la producción de los cuerpos compuestos arriba descritos, que comprende las medidas técnicas de:

- i) producción de una fibra hueca en bruto por extrusión de una composición que contiene, junto a un polímero, un material cerámico, en particular un material cerámico de óxido o un precursor para un material cerámico, a través de una boquilla, preferiblemente una boquilla anular, de una manera de por sí conocida;
- ii) producción de un cuerpo compuesto en bruto a partir de una o varias de las fibras huecas en bruto que se han producido en la etapa i) mediante producción de contactos entre la o las superficie(s) externa(s) de la(s) fibra(s) hueca(s) en bruto;
- iii) tratamiento térmico del cuerpo compuesto en bruto que se ha producido en la etapa ii), con el fin de eliminar el polímero, y en el caso del empleo de un precursor para un material cerámico en la etapa i), formar el material cerámico y formar el contacto entre las fibras huecas cerámicas.

En una forma de realización adicional, el invento se refiere a un procedimiento para la producción del cuerpo compuesto arriba definido, que comprende las medidas técnicas de:

- i) producción de una fibra hueca en bruto por extrusión de una composición que contiene, junto a un polímero, un material cerámico, en particular un material cerámico de óxido o un precursor para un material cerámico, a través de una boquilla, preferiblemente una boquilla anular, de una manera de por sí conocida;
- iv) producción de un cuerpo compuesto en bruto a partir de una o varias de las fibras huecas en bruto que se han producido en la etapa i) y de por lo menos un elemento de conexión para la aportación o evacuación de fluidos junto a por lo menos una superficie frontal de las fibras huecas en bruto;
- v) tratamiento térmico del cuerpo compuesto en bruto que se ha producido en la etapa iv), con el fin de eliminar el polímero, y formar el contacto entre las fibras huecas cerámicas y el por lo menos un elemento de conexión, así como, en el caso del empleo de un precursor para un material cerámico en la etapa i), formar el material cerámico, en particular el material cerámico de óxido.

El diámetro externo (D_a) y el diámetro interno (D_i) de las fibras huecas producidas conforme al invento pueden fluctuar dentro de amplios intervalos. Ejemplos para D_a son de 0,1 a 5 mm, en particular de 0,5 a 3 mm. Ejemplos para D_i son de 0,01 a 4,5 mm, en particular de 0,4 a 2,8 mm.

De manera especialmente preferida, se producen unas fibras huecas en forma de monofilamentos, cuya forma de la sección transversal es circular, ovalada o poligonal con n lados, siendo n mayor o igual que 3.

En el caso de unas secciones transversales no circulares de las fibras, ha de entenderse por D_a la dimensión mayor de la sección transversal externa y por D_i la dimensión mayor de la sección transversal interna.

Para la producción de las fibras huecas empleadas conforme al invento, se pueden utilizar los polímeros en sí conocidos para la producción de fibras cerámicas. En tal caso puede tratarse fundamentalmente de cualquier polímero que se pueda hilar a partir de una masa fundida o a partir de una solución. Ejemplo de ellos son poliésteres, poliamidas, polisulfonas, poli(sulfuros de arileno), poli(éter-sulfonas) y celulosas.

Para la producción de las fibras huecas empleadas conforme al invento, se pueden utilizar las masas cerámicas de por sí conocidas para la producción de fibras cerámicas, que tienen una capacidad de conducir oxígeno, o unas precursoras de las mismas. Ejemplos de masas cerámicas que conducen oxígeno ya se han mencionado más arriba. En el caso de las precursoras de estas masas cerámicas puede tratarse por ejemplo de unas mezclas, que se presentan todavía en una forma no cristalina o parcialmente cristalina al realizar la conformación y que tan solo al realizar la sinterización de los moldes se convierten en la estructura cristalina deseada.

Después del prensado de la masa de hilatura a través de una boquilla de hilatura, la fibra hueca en bruto es introducida en un baño de precipitación o baño de enfriamiento, de manera preferida en un baño de agua, y continuación es enrollada.

La velocidad de retirada es usualmente de 1 a 100 m por minuto, de manera preferida de 5 a 20 m/min.

Las fibras huecas en bruto, junto a los materiales cerámicos o sus precursores y a los polímeros, pueden contener todavía otras sustancias auxiliares. Ejemplos de ellas son agentes estabilizadores para la barbotina, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(etilenglicol), agentes tensioactivos, el ácido etilendiamina-tetraacético o el ácido cítrico, unos aditivos para el ajuste de la viscosidad de la barbotina, tales como una poli(vinil-pirrolidona), o sales como fuentes para cationes destinados al dopaje del material cerámico.

Después de la producción de las fibras huecas en bruto, éstas se combinan de la manera arriba descrita para formar unos cuerpos compuestos, por lo tanto con otras fibras huecas en bruto y/o con conducciones de aportación y

ES 2 338 145 T3

evacuación para fluidos. Las conducciones de aportación y evacuación pueden ser unos cuerpos moldeados a base de metales, materiales cerámicos o precursores de materiales cerámicos.

5 A continuación, los cuerpos compuestos en bruto se atemperan. Esto se puede efectuar en presencia de aire o en una atmósfera de un gas protector. El programa de temperaturas y los períodos de tiempo de sinterización han de adaptarse a cada caso individual. Para un experto en la especialidad son conocidos los parámetros que se han de ajustar para ello. La etapa de atemperamiento conduce a una densificación del precursor en bruto. Por una parte, desaparece el polímero y, por otra parte, se cierran, mediante unas condiciones de atemperamiento apropiadamente escogidas, los poros del material cerámico resultante, de manera tal que se obtienen unos cuerpos compuestos estancos a los gases.

10 En lugar de la combinación de los cuerpos compuestos en bruto con conducciones de aportación y evacuación para fluidos, el cuerpo compuesto terminado a base de fibras huecas cerámicas con conducciones de aportación y evacuación para fluidos se puede pegar, por ejemplo mediando utilización de un pegamento cerámico.

15 Los cuerpos compuestos conformes al invento se pueden emplear para todos los sectores industriales. De manera preferida, pasan a emplearse unas aplicaciones en las cuales, en unos entornos calientes y/o agresivos se llevan a cabo reacciones de oxidación, o en las cuales se tiene que separar oxígeno a partir de mezclas gaseosas.

20 El invento se refiere a la utilización de los cuerpos compuestos arriba descritos para la obtención de oxígeno a partir de unas mezclas gaseosas que contienen oxígeno, en particular a partir de aire.

Además, el invento concierne a la utilización de los cuerpos compuestos arriba descritos para la realización de reacciones de oxidación, en particular para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos.

25 Los siguientes Ejemplos explican el invento, sin limitar a éste. Los datos porcentuales se refieren al peso, siempre y cuando no se indique otra cosa distinta.

Ejemplo 1

30

Producción de una fibra hueca en bruto

35 Un polvo cerámico con la composición $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ se mezcló agitando con una polisulfona (UDEL P-3500, de Solvay) y con la 1-metil-2-pirrolidona (NMP) ($\geq 99,0\%$, de Merck) para formar una barbotina. Ésta, a continuación, fue homogeneizada en un molino de bolas.

40 La masa de hilatura obtenida de esta manera, fue hilada a través de una boquilla de núcleo hueco con un diámetro externo (D_a) de 1,7 mm y un diámetro interno (D_i) de 1,2 mm. Para esto, la masa de hilatura se introdujo en un recipiente a presión y se puso bajo presión con nitrógeno. Después de haber abierto el grifo situado junto al recipiente a presión fluyó hacia fuera la masa de hilatura y fue comprimida a través de la boquilla de núcleo hueco. El cordón de fibras en bruto fue conducido a través de un baño de agua para precipitación y a continuación secado.

Ejemplo 2

45

Producción de un cuerpo compuesto a base de fibras huecas cerámicas

50 Varias fibras huecas producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 fueron dispuestas paralelamente entre sí, de manera tal que se tocaban en cada caso a lo largo de su envoltura externa.

Este cuerpo compuesto a base de fibras huecas en bruto fue sinterizado colgando dentro de un horno.

La sinterización se efectuó de acuerdo con el siguiente programa de temperaturas:

55

- 96°C/h 500°C (mantener durante 1 h)
- 120°C/h 1.000°C
- 60°C/h 1.300°C (mantener durante 6 h)
- 120°C/h 800°C
- 180°C/h 80°C

60

65

Después de la sinterización se obtuvo un cuerpo compuesto coherente a base de fibras huecas individuales. Las fibras huecas individuales poseían una longitud de 30 - 35 cm, así como unos diámetros D_a de 0,8 - 0,9 mm y D_i de 0,5 - 0,6 mm.

ES 2 338 145 T3

Las fibras huecas producidas conforme al Ejemplo 2 tenían una permeabilidad selectiva para el oxígeno.

Ejemplo 3

Producción de un cuerpo compuesto adicional a base de fibras huecas cerámicas

Varias fibras huecas producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 fueron trenzadas manualmente unas con otras y tratadas térmicamente de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2.

Después de la sinterización se obtuvo un material trenzado coherente a base de fibras huecas individuales.

Las fibras huecas producidas según el Ejemplo 3 tenían una permeabilidad selectiva para el oxígeno.

Ejemplo 4

Producción de un cuerpo compuesto adicional a base de fibras huecas cerámicas

Varias fibras huecas producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 se combinaron unas con otras manualmente sobre la superficie de un molde en forma de barra, de manera tal que éstas se disponían como un elemento de canales múltiples con una forma tubular, cuyos capilares individuales eran fibras huecas que discurrían paralelamente entre sí.

El elemento de canales múltiples en bruto obtenido se trató térmicamente de acuerdo con el método que se ha descrito en el Ejemplo 2.

El espacio interno del elemento de canales múltiples estaba vacío después de la sinterización y la eliminación del molde en forma de barra. Se obtuvo un elemento de canales múltiples a base de fibras huecas que discurrían paralelamente entre sí y estaban conjuntamente sinterizadas, que tenían una permeabilidad selectiva para el oxígeno.

Ejemplo 5

Producción de un cuerpo compuesto adicional a base de fibras huecas cerámicas

Varias fibras huecas producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 se enrollaron a lo largo de la superficie de un molde en forma de barra, de manera tal que éstas se disponían como un elemento de canales múltiples con una forma de hélice, cuyos capilares individuales se tocaban unos con otros a lo largo del arrollamiento.

El elemento de canales múltiples en bruto obtenido se trató térmicamente de acuerdo con el método que se ha descrito en el Ejemplo 2.

El espacio interno del elemento de canales múltiples estaba vacío después de la sinterización y la eliminación del molde en forma de barra. Se obtuvo un elemento de canales múltiples a base de fibras huecas conjuntamente sinterizadas que discurrían paralelamente unas respecto de otras y con una forma de hélice, que tenían una permeabilidad selectiva para el oxígeno.

Ejemplo 6

Producción de un cuerpo compuesto a base de fibras huecas cerámicas con unos elementos de conexión para la aportación y evacuación de gases

Varias fibras huecas producidas según el Ejemplo 1 fueron combinadas manualmente unas con otras, de manera tal que éstas se disponían en forma de un elemento de canales múltiples, cuyos capilares individuales eran fibras huecas que discurrían paralelamente entre sí. El espacio interno del elemento de canales múltiples estaba, considerado en la sección transversal, totalmente lleno con fibras huecas.

Junto a ambos lados frontales del elemento de canales múltiples en bruto se colocaron unos elementos de conexión metálicos para la aportación y evacuación de gases.

El cuerpo compuesto en bruto obtenido se trató térmicamente de acuerdo con el método que se ha descrito en el Ejemplo 2.

Después de la sinterización se obtuvo un elemento de canales múltiples a base de fibras huecas que discurrían paralelamente entre sí y estaban sinterizadas conjuntamente, las cuales presentaban una permeabilidad selectiva para el oxígeno. Este elemento de canales múltiples estaba firmemente unido por sinterización, junto a ambos lados frontales, con los elementos metálicos de conexión.

ES 2 338 145 T3

Ejemplo 7

Producción de un cuerpo compuesto a base de fibras huecas cerámicas con unos elementos de conexión para la aportación y evacuación de gases

5

Se trabajó tal como se ha descrito en el Ejemplo 6, con la modificación de que sobre el elemento de canales múltiples en bruto no se había colocado ningún elemento de conexión metálico para la aportación y evacuación de gases. Después de la sinterización del elemento cerámico de canales múltiples se unieron dos elementos de conexión, con ayuda de un pegamento cerámico, con ambas superficies frontales de las fibras huecas cerámicas. Este cuerpo compuesto fue a continuación atemperado a 100°C y se obtuvo un elemento de canales múltiples, sobre cuyos lados frontales se habían colocado unos elementos metálicos de conexión.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Cuerpo compuesto que contiene por lo menos una fibra hueca a base de un material cerámico que transporta oxígeno, que es un material cerámico que conduce aniones oxigenados y de electrones o una combinación de un material cerámico que conduce aniones oxigenados y de un material cerámico o no cerámico que conduce electrones, estando la superficie externa de la fibra hueca en contacto con la superficie externa de la misma fibra hueca o de otra fibra hueca a base de un material cerámico que transporta oxígeno, y siendo unidos los sitios de contacto mediante sinterización.

10 2. Cuerpo compuesto que contiene por lo menos una fibra hueca a base de un material cerámico que transporta oxígeno, que es un material cerámico que conduce aniones oxigenados y electrones o una combinación de un material cerámico que conduce aniones oxigenados y de un material cerámico o no cerámico que conduce electrones, estando previstos junto a por lo menos un lado frontal, y preferiblemente junto a ambos lados frontales de la fibra hueca, uno o dos elementos de conexión para la aportación o evacuación de fluidos.

15 3. Cuerpo compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, estando **caracterizado** éste porque contiene varias fibras huecas trenzadas o retorcidas unas con otras.

20 4. Cuerpo compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, estando **caracterizado** éste porque contiene por lo menos dos fibras huecas que discurren paralelamente entre sí, a base de un material cerámico que transporta oxígeno, cuyas envolturas externas se tocan por lo menos parcialmente a lo largo de su longitud.

25 5. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, estando **caracterizado** éste porque tiene varias/os fibras huecas o tubos que están dispuestas/os en forma de un elemento de canales múltiples con una forma tubular y que discurren paralelamente entre sí, cuyas envolturas externas se tocan por lo menos parcialmente a lo largo de su longitud.

30 6. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque las fibras huecas o los tubos forman la envoltura de un elemento de canales múltiples con una forma tubular, cuyo espacio interno es hueco o tiene un material de refuerzo en forma de barra.

35 7. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque las fibras huecas o los tubos discurren a lo largo del lado interno de un tubo hecho a base de un material estanco a los gases o poroso.

8. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque el espacio interno hueco del elemento de canales múltiples con una forma tubular, contiene un catalizador de oxidación.

40 9. Cuerpo compuesto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 o 2, estando **caracterizado** éste porque tiene una o varias fibras huecas, que entretejidas, entretejidas de punto o tricotadas unas con otras.

10. Cuerpo compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el material cerámico que transporta oxígeno es un material cerámico de óxido.

45 11. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque el material cerámico de óxido presenta una estructura de perovskita o una estructura de brownmillerita o una estructura de Aurivillius.

50 12. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el material cerámico de óxido presenta una estructura de perovskita $ABO_{3-\delta}$ representando A unos cationes divalentes y B unos cationes trivalentes o de mayor valencia, siendo el radio iónico de A mayor que el radio iónico de B y siendo δ un número comprendido entre 0,01 y 0,9, de manera preferida entre 0,01 y 0,5, con el fin de producir la neutralidad eléctrica del material y pudiendo presentarse A y/o B como unas mezclas de diferentes cationes.

55 13. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque el material cerámico de óxido presenta una estructura de brownmillerita $A_2B_2O_{5-\delta}$, representando A unos cationes divalentes y B unos cationes trivalentes o de mayor valencia, siendo el radio iónico de A mayor que el radio iónico de B y siendo δ un número comprendido entre 0,01 y 0,9, de manera preferida entre 0,01 y 0,5, con el fin de producir la neutralidad eléctrica del material y pudiendo presentarse A y/o B como unas mezclas de diferentes cationes.

60 14. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado** porque los cationes del tipo A se seleccionan entre cationes del segundo grupo principal, del primer grupo secundario, del segundo grupo secundario, del grupo de los lantánidos, o entre mezclas de estos cationes, preferiblemente a base de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y/o los lantánidos.

65 15. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado** porque los cationes del tipo B se seleccionan entre cationes de los grupos IIIB hasta VIII B del sistema periódico y/o del grupo de los lantánidos, de los metales del quinto grupo principal o entre mezclas de estos cationes, de manera preferida entre Fe^{3+} , Fe^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{3+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Nd^{3+} , Nd^{4+} , Gd^{3+} , Gd^{4+} , Sm^{3+} , Sm^{4+} , Dy^{3+} , Dy^{4+} , Ga^{3+} , Yb^{3+} , Al^{3+} , Bi^{4+} , o entre mezclas de estos cationes.

ES 2 338 145 T3

16. Cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material cerámico de óxido con estructura de perovskita, que transporta oxígeno, contiene los elementos Ba, Sr, Fe, Zn y O o los elementos Ba, Co, Fe, Zr y O, preferiblemente en la composición $BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$, proporcionando la suma de x, y y z el valor 1, adoptando z un valor comprendido entre 0,1 y 0,5, poseyendo x un valor situado en la región de a^*y , adoptando a un valor entre 0,8 y 1,2 y poseyendo δ el significado que se ha definido en la reivindicación 12.

17. Procedimiento para la producción del cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las medidas técnicas de:

- 10 i) producción de una fibra hueca en bruto por extrusión de una composición que contiene, junto a un polímero, un material cerámico, en particular un material cerámico de óxido o un precursor para un material cerámico, a través de una boquilla, de manera preferida una boquilla anular, de una manera de por sí conocida;
- 15 ii) producción de un cuerpo compuesto en bruto a base de una o varias de las fibras huecas en bruto producidas en la etapa i) por producción de contactos entre la o las superficie(s) externa(s) de las fibras huecas en bruto; y
- 20 iii) tratamiento térmico del cuerpo compuesto en bruto producido en la etapa ii), con el fin de eliminar el polímero, y en el caso del empleo de un precursor para un material cerámico en la etapa i), formar el material cerámico y formar el contacto entre las fibras huecas cerámicas.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado** porque la extrusión se efectúa de acuerdo con el procedimiento de hilatura en seco, con el procedimiento de hilatura en húmedo o con el procedimiento de hilatura de masas fundidas.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado** porque la producción del cuerpo compuesto se efectúa por trenzado, retorcimiento, tejedura en telar, tejedura de punto, tricotado de la(s) fibra(s) hueca(s) en bruto o por extensión de fibras huecas en bruto que discurren paralelamente entre sí.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado** porque las fibras huecas en bruto son dispuestas en torno a un elemento de refuerzo en forma de barra o en torno a un tubo.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado** porque el tratamiento térmico del cuerpo compuesto en bruto producido en la etapa ii) se efectúa a unas temperaturas situadas en el intervalo de 900 a 1.600°C.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado** porque el cuerpo compuesto producido de acuerdo con la etapa iii), se une, preferiblemente se pega, junto a por lo menos una superficie frontal de la fibra hueca con por lo menos un elemento de conexión para la aportación o evacuación de fluidos.

23. Procedimiento para la producción del cuerpo compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende las medidas técnicas de:

- 45 i) producción de una fibra hueca en bruto por extrusión de una composición que contiene, junto a un polímero, un material cerámico, en particular un material cerámico de óxido o un precursor para un material cerámico, a través de una boquilla, de manera preferida una boquilla anular, de una manera de por sí conocida;
- 50 iv) producción de un cuerpo compuesto en bruto a base de una o varias de las fibras huecas en bruto producidas en la etapa i) y de por lo menos un elemento de conexión para la aportación o evacuación de fluidos junto a por lo menos una superficie frontal de las fibras huecas en bruto; y
- 55 v) tratamiento térmico del cuerpo compuesto en bruto producido en la etapa iv), con el fin de eliminar el polímero, y formar el contacto entre las fibras huecas cerámicas y el por lo menos un elemento de conexión, así como, en el caso del empleo de un precursor para un material cerámico en la etapa i), formar el material cerámico, en particular el material cerámico de óxido.

24. Utilización del cuerpo compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 para la obtención de oxígeno a partir de mezclas gaseosas que contienen oxígeno, en particular a partir de aire.

25. Utilización del cuerpo compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 para la realización de reacciones de oxidación, en particular para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos.