



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **89811** (13) **C2**
(51) МПК (2009)
C04B 38/00
B01D 53/32
H01M 8/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КОМПОЗИТ (ВАРІАНТИ), ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТНИХ КЕРАМІЧНИХ ПОРОЖНИСТИХ ВОЛОКОН (ВАРІАНТИ) ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИТА (ВАРІАНТИ)

1

(21) а200708977
(22) 23.01.2006
(24) 10.03.2010
(86) РСТ/ЕР2006/000546, 23.01.2006
(31) 10 2005 005 464.1
(32) 04.02.2005
(33) DE
(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.
(72) ВЕРТ СТЕФФЕН, DE, ДІНГЕС НІКОЛЬ, DE, КІЛГУС МІР'ЯМ, DE, ШІСТЕЛЬ ТОМАС, DE
(73) УДЕ ГМБХ, DE, БОРСІГ ПРОЦЕСС ХІТ ІКС-ЧЕИНДЖЕР ГМБХ, DE
(56) GB 390199, 29.03.1933
DE 4425209, 18.01.1996
US 4137602, 16.06.1964
US 4175153, 20.11.1979
(57) 1. Композит, який містить принаймні одну нитку порожнистого волокна із керамічного матеріалу, що транспортує кисень, котрим є керамічний матеріал, що проводить аніони кисню та електрони, або комбінація керамічного матеріалу, що проводить аніони кисню, з керамічним або некерамічним матеріалом, що проводить електрони, де зовнішня поверхня зазначеного порожнистого волокна перебуває в контакті із зовнішньою поверхнею такого самого порожнистого волокна або іншого порожнистого волокна керамічного матеріалу, що транспортує кисень, а точки контакту з'єднані шляхом спікання.
2. Композит, який містить принаймні одну нитку порожнистого волокна із керамічного матеріалу, що транспортує кисень, котрим є керамічний матеріал, що проводить аніони кисню та електрони, або комбінація керамічного матеріалу, що проводить аніони кисню, з керамічним або некерамічним матеріалом, що проводить електрони, з одним або двома з'єднувальними елементами для введення або випускання плинних речовин, передбаченими принаймні на одному торці, а краще - на обох торцях, порожнистих волокон.
3. Композит згідно з будь-яким із пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що містить множину сплєтених або звитих порожнистих волокон.
4. Композит згідно з будь-яким із пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що містить принаймні дві нит-

2

ки порожнистого волокна із керамічного матеріалу, що транспортує кисень, які проходять паралельно одна одній і зовнішні стінки яких перебувають у взаємному контакті принаймні на частині їхньої довжини.
5. Композит згідно з п. 4, який відрізняється тим, що містить множину паралельних порожнистих волокон або трубок, які розташовані у формі трубчастого багатоканального елемента, і зовнішні стінки якого знаходяться в контакті принаймні на частині їхньої довжини.
6. Композит згідно з п. 5, який відрізняється тим, що порожнисті волокна або трубки утворюють зовнішню стінку трубчастого багатоканального елемента, внутрішній простір якого є порожнім або містить підсилювальний матеріал у формі стрижня.
7. Композит згідно з п. 6, який відрізняється тим, що порожнисті волокна або трубки проходять паралельно вздовж внутрішньої частини трубки, яка містить газонепроникний або пористий матеріал.
8. Композит за п. 6, який відрізняється тим, що порожній внутрішній простір трубчастого багатоканального елемента містить каталізатор окислювання.
9. Композит за будь-яким із пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що містить одну або більше ниток порожнистого волокна, що є сплєтеними одна з одною в'язкою утвореними петлями або в'язкою витягнутими петлями.
10. Композит за будь-яким із пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що керамічним матеріалом, що транспортує кисень, є оксидна кераміка.
11. Композит за п. 10, який відрізняється тим, що оксидна кераміка має структуру перовскіту або структуру браунілериту, або структуру ауривіліту.
12. Композит за п. 11, який відрізняється тим, що оксидна кераміка має структуру перовскіту $ABO_{3-\delta}$, де А є двовалентний катіон, а В є тривалентний або більшої валентності катіон, іонний радіус А є більшим іонного радіуса В, а величина δ лежить в інтервалі від 0,01 до 0,9, краще - від 0,01 до 0,5, що робить даний матеріал електрично нейтральним, а А і/або В можуть бути наявними у формі сумішей різних катіонів.

(19) **UA** (11) **89811** (13) **C2**

13. Композит за п. 11, який **відрізняється** тим, що оксидна кераміка має структуру браунмілериту $A_2B_2O_{5-\delta}$, де А є двовалентний катіон, В є тривалентний або більшої валентності катіон, іонний радіус А є більшим іонного радіуса В, а величина δ лежить в інтервалі від 0,01 до 0,9, краще - від 0,01 до 0,5, що робить даний матеріал електрично нейтральним, а А і/або В можуть бути наявними у формі сумішей різних катіонів.

14. Композит за п. 12 або 13, який **відрізняється** тим, що катіони типу А вибрані серед катіонів головної групи II, перехідної групи I, перехідної групи II, групи лантанодів та сумішей цих катіонів, краще - серед Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і лантанодів.

15. Композит за п. 12 або 13, який **відрізняється** тим, що катіони типу В вибрані серед катіонів груп IIIB-VIIIB Періодичної системи елементів і групи лантанодів, металів головної групи V і сумішей цих катіонів, краще - серед 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+} і сумішей цих катіонів.

16. Композит за п. 12, який **відрізняється** тим, що оксидна кераміка, що транспортує кисень і має структуру перовскіту, містить елементи Ba, Sr, Fe, Zn та O або елементи Ba, Co, Fe, Zr та O і, зокрема, оксидна кераміка, яка має склад $BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$, де сума x, y і z дорівнює 1, z приймає значення від 0,1 до 0,5, x визначається виразом $a \cdot y$, де a приймає значення від 0,8 до 1,2, а δ є таким, як визначено в п. 12.

17. Процес виготовлення композита за п. 1, який включає у себе такі стадії:

i) виготовлення сирого порожнистого волокна шляхом звичайної екструзії складу, що містить полімер і кераміку, зокрема оксидну кераміку, або первинний матеріал кераміки, через матрицю, якою в кращому варіанті є матриця з круглим отвором;

ii) виготовлення сирого композита із одного чи більше сирих порожнистих волокон, виготовлених на стадії i), шляхом створення контактів між зовнішніми поверхнями сирих порожнистих волокон; і

iii) термообробку сирого композита, виготовленого на стадії ii), з метою видалення полімеру, у випадку застосування первинного матеріалу кераміки на стадії i) - з метою створення кераміки, і створення контакту між керамічними порожнистими волокнами.

18. Процес за п. 17, який **відрізняється** тим, що екструзію здійснюють відповідно до процесу сухо-

го формування, процесу мокрого формування або процесу формування із розплаву.

19. Процес за п. 17, який **відрізняється** тим, що зазначений композит виготовляють шляхом плетіння, звивання, ткання, в'язкою утвореними петлями або в'язкою витягнутими петлями сирого порожнистого волокна (або волокон) або шляхом укладання сирих порожнистих волокон паралельно одне одному.

20. Процес за п. 19, який **відрізняється** тим, що сирі порожнисті волокна розташовують навколо підсилювального елемента у формі стрижня або навколо труби.

21. Процес за п. 17, який **відрізняється** тим, що термообробку сирого композита, виготовленого на стадії ii), проводять при температурі в інтервалі від 900 до 1600 °C.

22. Процес за п. 17, який **відрізняється** тим, що композит, виготовлений на стадії iii), з'єднують, у кращому випадку за допомогою адгезиву, принаймні з одним з'єднувальним елементом для введення або випускання плинних речовин принаймні на одному торці порожнистого волокна.

23. Процес виготовлення композита за п. 2, який включає у себе такі стадії:

i) виготовлення сирого порожнистого волокна шляхом звичайної екструзії складу, що містить полімер і кераміку, зокрема оксидну кераміку, або первинний матеріал кераміки, через матрицю, якою в кращому варіанті є матриця з круглим отвором;

iv) виготовлення сирого композита із одного чи більше сирих порожнистих волокон, виготовлених на стадії i) і принаймні одного з'єднувального елемента для введення або випускання плинної речовини принаймні на одному торці сирого порожнистого волокна; і

v) термообробки сирого композита, виготовленого на стадії iv), з метою видалення полімеру і створення контакту між порожнистими керамічними волокнами та принаймні одним з'єднувальним елементом, а також у випадку застосування первинного матеріалу кераміки на стадії i) - для утворення кераміки і, зокрема, оксидної кераміки.

24. Застосування композита за одним із пп. 1-16 для відокремлення кисню від кисневмісної газової суміші і, зокрема, від повітря.

25. Застосування композита за одним із пп. 1-16 для проведення окисних реакцій і, зокрема, для проведення каталітичного окислювання органічних сполук.

Даний винахід стосується композитів із керамічних порожнистих волокон, які є особливо корисними у видобуванні кисню із кисневмісних рідин та в проведенні окисних реакцій.

Керамічні порожнисті волокна самі по собі є добре відомими матеріалами. Процеси їх виготовлення описані, наприклад, у (US-A-4,222,977; US-A-5,707,584).

У публікації (J. Mem. Sci. 193(2001) 249-260, S. Liu, X. Tan, K. Li and R. Hughes) повідомляється

про виготовлення керамічних мембран і порожнистих волокон із матеріалу складу $SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{2,975}$. У цій роботі описаний процес одержання газонепроникних порожнистих волокон, а також їхні механічні властивості і мікроструктура.

У публікації (CIMTEC 2002, pp. 249-258, J. Luyten) повідомляється про виготовлення керамічних волокон із перовскіту. У цій роботі описані порожнисті волокна із матеріалу складу $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.

У публікації (J. Mem. Sci. 5229(2002) 1-15, J. Tong, W. Yang, B. Zhu and R. Cai) повідомляється про дослідження легованих цирконієм керамічних мембран перовскітного типу для відокремлення кисню. У цій роботі описані мембрани складу $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Крім того, із патентних публікацій США (US-A-6,165,431, US-A-6,146,549, US-A-6,471,921 і US-A-6,592,782) відомо про киснепровідний керамічний матеріал.

Із керамічних матеріалів можуть виготовлятися мембрани, що є газонепроникними або, наприклад, проникними для кисню і, отже, придатними для процесів відокремлення кисню від газових сумішей. Кераміка для таких мембран може використовуватися, наприклад, у високотемпературних процесах і, зокрема, у процесах газорозділення, або в мембранних реакторах нових типів.

Застосування киснепровідних керамічних мембран у реакторах для проведення окисних реакцій описане, наприклад, у патентних публікаціях США (US-A-6,214,757, US-A-6,033,632 і US-A-6,641,626).

У роботі (The Electrochemical Society Interface, Summer 2001, pp. 22-27) поданий огляд сфер застосування і складів високотемпературної іонопровідної кераміки.

У царині виготовлення порожнистих керамічних волокон відомо також про застосування процесів формування, в котрих на першій стадії одержують еластичні сирі волокна зі складу, що піддається формуванню і містить первинні матеріали для кераміки і полімер. Полімерний компонент цього складу в подальшому спалюють при високих температурах і в результаті утворюються чисті порожнисті керамічні волокна.

Під час формування відбувається процес інверсії фаз і на першій стадії в загальному випадку отримуються пористі мембрани. Ці мембрани можуть піддаватися також випалюванню до високої густини в умовах регульованої температури.

Отримувані таким чином волокна мають порівняно високу механічну стійкість, але залишаються від природи крихкими і слабкими при ламанні.

Було виявлено, що керамічні порожнисті волокна, які складаються із певних матеріалів, можуть об'єднуватися з іншими формованими тілами або з іншими порожнистими керамічними волокнами з утворенням більш складних структур і з'єднуватися з іншими компонентами шляхом спікання. Такі матеріали можуть одержуватися без застосування тимчасових адгезивів. Були створені структури, котрі мали значно вищу стійкість і були значно більш вигідними у поводженні з ними особливо з погляду безпеки.

Відомими є композитні неорганічні порожнисті волокна, описані, наприклад, у (DE100 43 666 C1). Цей керамічний ізоляційний матеріал являв собою неупорядковану сукупність коротких фрагментів волокон. Ці волокна могли також з'єднуватися між собою в точках їх контакту.

У публікації (GB 2,022,565 A) описані порожнисті волокна із неорганічного матеріалу, які мали пористі стінки та анізотропічний профіль об'єму пор по поперечному перерізу. Описані також ком-

бінації порожнистих металевих волокон, звитих і спечених одне з одним.

Даний винахід базується на встановленні того факту, що первинні матеріали певних керамічних складів при їх нагріванні дуже ефективно спікаються в точках контакту з іншими матеріалами без необхідності застосовувати такі додаткові засоби, як адгезиви та пластифікатори.

Метою даного винаходу, поряд з іншим, є також створення структур із одного і більше керамічних порожнистих волокон або керамічних порожнистих волокон з іншими формованими деталями.

Іншою метою даного винаходу є створення простих процесів виготовлення таких структур, у котрих можуть використовуватися звичайні технологічні пристрої для виготовлення формованих керамічних тіл.

Таким чином, даним винаходом пропонується композит, який містить принаймні одне порожнисте волокно із керамічного матеріалу, що транспортує кисень, котрим є керамічний матеріал, що проводить аніони кисню та електрони, або комбінація керамічного матеріалу, що проводить аніони кисню, з керамічним або некерамічним матеріалом, що проводить електрони, причому зовнішня поверхня порожнистого волокна перебуває в контакті із зовнішньою поверхнею такого самого порожнистого волокна чи іншого порожнистого волокна із керамічного матеріалу, що транспортує кисень, а в точках контакту утворені з'єднання шляхом спікання.

Одним із варіантів здійснення даного винаходу є композит, що містить порожнисте волокно із керамічного матеріалу, що транспортує кисень, котрим є керамічний матеріал, що проводить аніони кисню та електрони, або комбінація керамічного матеріалу, що проводить аніони кисню, з керамічним або некерамічним матеріалом, що проводить електрони, де один торець, а краще - кожний із його двох торців, має з'єднаний з ним з'єднувальний елемент, а краще - з'єднувальний елемент, з'єднаний з порожнистим волокном шляхом спікання, для введення або випускання плинної речовини.

Порожнисті волокна, що використовуються згідно з даним винаходом, можуть мати будь-яку форму поперечного перерізу і зокрема, наприклад, прямокутну, еліптичну або круглу.

У контексті даного опису порожнистими волокнами є структури, які мають порожній внутрішній простір і можуть мати будь-які зовнішні розміри, наприклад, діаметр та лінійні розміри.

У контексті даного опису термін „порожнисті волокна” може, окрім його класичного розуміння, означати також капіляри, які мають зовнішній діаметр від 0,5 до 5мм, і труби зовнішнім діаметром більше 5мм.

Кращі величини зовнішнього діаметра і лінійних розмірів порожнистих волокон згідно з винаходом лежать в інтервалі до 5мм. Особлива перевага при цьому віддається порожнистим волокнам, котрі мають зовнішній діаметр менше 3мм.

У контексті даного опису порожнистими волокнами є порожнисті волокна, що мають будь-яку довжину. Це можуть бути, наприклад, порожнисті

моноволокна або порожнисті штапельні волокна (моноволокна скінченої довжини).

У композитах згідно з винаходом, як правило, використовуються порожнисті керамічні волокна, довжина яких значно перевищує їхній зовнішній діаметр. У кращому варіанті використовуються порожнисті керамічні волокна, які мають відношення довжини до зовнішнього діаметра принаймні 50:1, у ще кращому - принаймні 100:1, а в особливо кращому - принаймні 200:1.

Композитами згідно з винаходом є структури, які мають задану геометричну форму (на противагу сукупностям порожнистих волокон у неупорядкованих наборах з випадковою орієнтацією), утворених шляхом з'єднання принаймні одного порожнистого волокна, краще - множини порожнистих волокон, для створення композита, де зазначений композит має принаймні один внутрішній простір, утворений внутрішнім об'ємом порожнистих волокон, і принаймні один зовнішній простір, утворений навколишнім об'ємом зазначених порожнистих волокон. Композит згідно з винаходом, як правило, конфігурований таким чином, що плинна речовина може текти через внутрішній простір і збіднюватися за киснем під час проходження через цей внутрішній простір, а кисень при цьому може транспортуватися через стінки порожнистих керамічних волокон у зовнішній простір. Можливими є також структури, в котрих транспортування кисню відбувається у зворотному напрямку.

Композити згідно з винаходом можуть утворюватися в будь-якій комбінації порожнистих керамічних волокон, виготовлених із керамічного матеріалу, що транспортує кисень.

Можуть виготовлятися, наприклад, композити, які являють собою:

- множини порожнистих волокон у поздовжньому контакті між собою, укладених в одній площині;
- множини сплєтених порожнистих волокон або множини порожнистих волокон, звитих одне з одним;
- множини порожнистих волокон, об'єднаних таким чином, щоб утворювати моноліт (багатокальний елемент із порожнистих волокон).

Завдяки гнучості та еластичності сирих волокон, у котрих частина керамічної (первинної) фази не є занадто високою, можливими є багато інших геометричних форм. У результаті такого структуровання волокна зберігають їхню первинну функціональність (тобто газопроникність для киснепроникності).

Такі композити можуть об'єднуватися у збірки з утворенням мембранних модулів. Пристрої цього типу є особливо підходящими для роботи в умовах високих температур, зокрема, в системах газорозділення або як компоненти мембранних реакторів.

Порожнисті волокна згідно з винаходом можна виготовляти за допомогою добре відомого процесу формування. Це може бути, наприклад, процес формування із розчину, наприклад сухого або мокрого формування, або ж процес формування із розплаву.

У складі для такого формування використовують тонко роздрібнену кераміку або її первинний

матеріал, а також формівний полімер.

Вміст формівного полімеру в складі для формування може варіювати в широких межах, але зазвичай лежить в інтервалі від 2 до 20%(мас), краще - від 5 до 10%(мас.) від загальної маси складу, що піддається формуванню, або формувального розчину.

Вміст тонко здрібненої кераміки або її первинного матеріалу в цьому складі для формування може також варіювати в широких межах, але зазвичай лежить в інтервалі приблизно від 20 до 90%(мас.), краще - від 40 до 60%(мас.) від загальної маси складу для формування або формувального розчину.

Вміст розчинника в складі для формування може варіювати в широких межах, але зазвичай лежить в інтервалі приблизно від 10 до 80%(мас), краще - від 35 до 45%(мас.) від загальної маси формувального розчину.

Тип і кількість формівного полімеру і тонко здрібненої кераміки або її первинного матеріалу вибирають таким чином, щоб отримувати склади, які б також були придатними до формування, причому вміст у них формівного полімеру повинен бути якомога менше.

Формування здійснюють шляхом екструзії формувального розчину або нагрітого та пластифікованого складу для формування через круглу матрицю з наступним охолодженням на повітрі і/або введення в ванну для осадження із середовищем, що не є розчинником для полімеру, використовуюваного в складі для формування.

Отримані таким чином сирі порожнисті волокна піддають обробці на подальших стадіях, де їх, наприклад, розрізають на штапельні волокна або намотують на котушки для тимчасового зберігання.

Після формування сире порожнисте волокно комбінують для утворення бажаного композита.

Приготований таким чином сирий композит може являти собою комбінацію із множини ідентичних або різних сирих порожнистих волокон або із одного чи більше сирих порожнистих волокон принаймні з одним з'єднувальним елементом на його торцях для введення або випускання плинного матеріалу, яким може бути рідина або, в більш типовому варіанті, газ.

Комбінування сирих порожнистих волокон можна здійснювати будь-яким підходящим способом. Так, порожнисті волокна можна укласти вручну паралельно і послідовно одне за одним або за допомогою процесів виготовлення текстилю і зокрема, наприклад, трикотажних виробів, тканих виробів, шаруватих, сплєтених або звитих структур.

Після виготовлення композита із сирого порожнистого волокна полімер видаляють як звичайно шляхом термообробки. На цій стадії також проводять формування кераміки із її первинного матеріалу і/або спікання тонко здрібнених керамічних часток. Властивості формованої кераміки можна контролювати за допомогою звичайних методів, добираючи відповідні параметри обробки і, зокрема, її температуру та атмосферу.

Порожнисті волокна в композитах згідно з ви-

находом містять керамічний матеріал, що транспортує кисень. Матеріали такого типу є добре відомими в даній галузі.

Для характеристики транспортування кисню в композитах згідно з винаходом використовують величину потоку кисню, який повинен складати принаймні $0,01$ стандартних $\text{см}^3/\text{хв.см}^2$, краще - принаймні $0,1\text{см}^3/\text{хв.см}^2$, виміряну як середню величину на всій поверхні даного композита. Тут під стандартним см^3 мається на увазі стандартний см^3 (в умовах тиску 1 бар і температури 25°C). Величину потоку кисню для цілей даного винаходу визначають при температурі 950°C і перепаді парціального тиску кисню між двома фазами вільного газу $0,2$ бар, де вищий парціальний тиск кисню складає $0,2$ бар.

Цими керамічними матеріалами можуть бути такі, що проводять аніони кисню та електрони. Проте можуть використовуватися також комбінації із різних керамічних матеріалів або керамічних і некерамічних матеріалів і зокрема, наприклад, комбінації із керамічних матеріалів, що проводять аніони кисню, з керамічними матеріалами, що проводять електрони, або комбінації із різних керамічних матеріалів, кожний з котрих проводить аніони кисню та електрони, або ж серед яких не всі компоненти проводять кисень, або комбінації із керамічних матеріалів, що проводять кисень, з некерамічними матеріалами, наприклад, металом.

Кращими багатофазними мембранними пристроями є, наприклад, суміші керамічного матеріалу, що володіє іонною провідністю, з іншим матеріалом, що володіє електронною провідністю, яким може бути, наприклад, метал. Це можуть бути, зокрема, комбінації матеріалів зі структурами флюориту або флюоритоподібними структурами з електронно-провідними матеріалами, наприклад, комбінації ZrO_2 або CeO_2 , котрі можуть бути леговані CaO або Y_2O_3 , з металами, наприклад, паладієм.

Підходящими багатофазними мембранними пристроями можуть бути, наприклад, змішані системи, що мають частково перовскітну структуру, тобто такі, в яких наявними у твердій фазі є різні кристалічні структури, принаймні однією з котрих є структура перовскіту або перовскітоподібна структура.

Кращими матеріалами, що транспортують кисень, є для застосування в даному винаході оксидні керамічні матеріали, серед яких особливо кращими є такі, що мають структуру перовскіту або браунмілериту, або ж ауривіліту.

Підходящі для застосування в даному винаході перовскіти зазвичай мають структуру $\text{ABO}_{3-\delta}$, де A є двовалентний катіон, B є тривалентний або більшої валентності катіон, причому іонний радіус компонента A є більший за іонний радіус компонента B , а величина δ лежить в інтервалі від $0,001$ до $1,5$, краще - в інтервалі від $0,01$ до $0,9$, і ще краще - в інтервалі від $0,01$ до $0,5$, таким чином, щоб зробити даний матеріал електрично нейтральним. У перовскітах, використовуваних згідно з даним винаходом, можуть бути наявними також суміші різних катіонів A і/або катіонів B .

Використовувані згідно з даним винаходом

браунмілерити звичайно мають структуру $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{5-\delta}$, де A , B і δ є такими, як визначено вище. У таких браунмілеритах можуть бути наявними також суміші різних катіонів A і/або катіонів B .

Катіони B у кращому варіанті можуть виникати у багатьох станах окислення. Проте частина або всі катіони типу B можуть бути також тривалентними або більшої валентності при постійному стані окислення.

Краща для застосування згідно з даним винаходом оксидна кераміка містить катіони типу A , вибрані серед катіонів головної групи II, перехідної групи I, перехідної групи II, групи лантаноїдів і сумішей цих катіонів і зокрема, наприклад, серед Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і лантаноїдів.

Особливо кращою оксидною керамікою для застосування згідно з винаходом є така, що містить катіони типу B , вибрані серед катіонів груп IIIB-VIIIB Періодичної системи елементів і групи лантаноїдів, металів головних груп III-V і сумішей цих катіонів, кращими серед яких є 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+} та суміші цих катіонів.

Особливо підходящими оксидними кераміками є також такі, що містять катіони типу B , вибрані серед Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , лантаноїдів та сумішей цих катіонів.

Ауривіліти, підходящі для застосування в даному винаході, як правило, містять структурний елемент, що описується формулою $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{VO}_{3,5}[\text{O}_{0,5}])^{2-}$, або подібні йому структурні елементи, де $[\text{O}_{0,5}]$ є киснева вакансія.

Особлива перевага в даному винаході віддається таким композитам, у котрих кераміка, що транспортує кисень, має структуру перовскіту, що містить елементи Ba , Sr , Fe , Zn і O або елементи Ba , Co , Fe , Zr і O , і зокрема таким композитам, у котрих оксидна кераміка має склад $\text{BaCo}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_z\text{O}_{3-\delta}$, де сума x , y і z дорівнює 1 , причому z є від $0,1$ до $0,5$, x визначається виразом $a-y$, де a приймає значення від $0,8$ до $1,2$, а δ є таким, як визначено вище.

Винаходом пропонується також процес виготовлення вищеописаних композитів, який включає у себе такі стадії:

i) виготовлення сирого порожнистого волокна шляхом звичайної екструзії складу, що містить полімер і кераміку, зокрема оксидну кераміку, або первинний матеріал кераміки, через матрицю, якою в кращому варіанті є матриця з круглим отвором;

ii) виготовлення сирого композита із одного чи більше сирих порожнистих волокон, виготовлених на стадії i), шляхом створення контактів між зовнішніми поверхнями сирих порожнистих волокон; і

iii) термообробки сирого композита, виготовленого на стадії ii), з метою видалення полімеру, у випадку застосування первинного матеріалу кераміки на стадії i) - з метою створення кераміки, і створення контакту між керамічними порожнистими волокнами.

В іншому варіанті здійснення винаходу пропонується процес виготовлення визначеного вище

композита, який включає у себе такі стадії:

i) виготовлення сирого порожнистого волокна шляхом звичайної екструзії складу; що містить полімер і кераміку, зокрема оксидну кераміку, або первинний матеріал кераміки, через матрицю, якою в кращому варіанті є матриця з круглим отвором;

iv) виготовлення сирого композита із одного чи більше сирих порожнистих волокон, виготовлених на стадії i) і принаймні одного з'єднувального елемента для введення або випускання плинної речовини принаймні на одному торці сирого порожнистого волокна; i

v) термообробки сирого композита, виготовленого на стадії iv), з метою видалення полімеру і створення контакту між порожнистими керамічними волокнами та принаймні одним з'єднувальним елементом, а також у випадку застосування первинного матеріалу кераміки на стадії i) - для утворення кераміки i, зокрема, оксидної кераміки.

Зовнішній діаметр (D_e) і внутрішній діаметр (D_i) порожнистих волокон, виготовлених згідно з винаходом, можуть варіювати в широких межах. Так наприклад, діаметр D_e може становити від 0,1 мм до 5 мм, а в найбільш типових варіантах - від 0,5 мм до 3 мм, а діаметр D_i може лежати в інтервалі від 0,01 до 4,5 мм, а в типових варіантах складати від 0,4 мм до 2,8 мм.

Особлива перевага при цьому віддається виготовленню порожнистих волокон у формі моно-волокон з круглим, овальним або n-гранним поперечним перерізом, де n є не менше 3.

У волокон з не круглим поперечним перерізом діаметр D_e є найбільшим розміром зовнішнього поперечного перерізу, а діаметр D_i - найбільшим розміром внутрішнього поперечного перерізу.

У виготовленні порожнистих волокон згідно з винаходом можуть використовуватися полімери, які звичайно застосовуються у виготовленні керамічних волокон. Це може бути будь-який полімер, що піддається формуванню зі сплаву або із розчину. Такими полімерами можуть бути, наприклад, поліестери, поліаміди, полісульфони, поліариленсульфіди, поліетерсульфони і целюлоза.

У виготовленні порожнистих волокон, використовуваних згідно з винаходом, можна застосовувати керамічні склади, які звичайно використовуються у виготовленні керамічних волокон і володіють кисневою провідністю, або їхні первинні матеріали. Приклади підходящих керамічних складів, що проводять кисень, були наведені вище. Що стосується первинних матеріалів цих керамічних складів, то ними можуть бути, наприклад, суміші, що залишаються некристалічними або частково кристалічними під час формування і перетворюються на бажану кристалічну структуру лише при спіканні сформованих волокон.

Після екструзії формівного складу через формувальну матрицю сире порожнисте волокно вводять у ванну для осадження або в охолоджувальну ванну, якою в кращому варіанті є водна ванна, і після цього намотують на котушки.

Швидкість прийому готового волокна звичайно складає від 1 до 100 м/хв., а в кращому варіанті - від 5 до 20 м/хв.

Сирі порожнисті волокна можуть містити не тільки керамічні матеріали або їхні первинні матеріали і полімери, але також інші, допоміжні речовини. Останніми можуть бути, наприклад, стабілізатори для пластифікації - полівініловий спирт, поліетиленгліколь, поверхнево-активні речовини, етилендіамінтетраоцтова кислота або лимонна кислота, добавки для регулювання в'язкості пластифікатора, наприклад, полівінілпіролідон, або солі, що є джерелами катіонів для легування кераміки.

Після виготовлення сирих порожнистих волокон їх об'єднують так, як описано вище, для утворення композитів, тобто з іншими сирими порожнистими волокнами i/або з входами та виходами плинних речовин. Цими входами та виходами можуть бути формовані тіла, виконані із металів, кераміки або первинних матеріалів для кераміки.

Приготовані таким чином сирі склади піддають термообробці. Термообробку можна проводити на повітрі або в атмосфері захисного газу. Температурну програму і тривалості спікання приводять у відповідність з кожним конкретним випадком. Параметри, які потрібно встановлювати з цією ціллю, є добре відомими фахівцям у даній галузі. Стадію термообробки проводять для підвищення густини первинного матеріалу. При цьому спочатку видаляється полімер, а потім закриваються пори в утвореній кераміці у відповідним чином добраних умовах термообробки, розрахованих на отримання газонепроникних композитів.

Замість комбінування сирих композитів з входами і виходами плинних речовин може бути застосоване приєднання входів та виходів для плинних речовин за допомогою керамічного адгезиву до кінцевого композитного продукту, що складається із керамічних порожнистих волокон.

Композити згідно з винаходом можуть використовуватися в усіх галузях промисловості. Найбільш ефективним їх застосування може бути в окисних реакціях, які проводяться в гарячих i/або агресивних середовищах, або в котрих кисень повинен відділятися від газових сумішей.

Винаходом передбачається використання вищеописаних композицій для відділення кисню від кисневмісних газових сумішей i, зокрема, від повітря.

Винаходом пропонується також використання вищеописаних композицій для проведення окисних реакцій i, зокрема, каталітичних реакцій окислювання органічних сполук.

Нижче наведені приклади, що ілюструють даний винахід, не вносячи в нього будь-яких обмежень. Якщо не зазначено іншого, то всі кількісні співвідношення вказані тут у масових відсотках.

Приклад 1. Виготовлення сирого порожнистого волокна

Керамічний порошок складу $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-δ}$ перемішали з полісульфоном (UDEL P-3500, Solvay) і до суміші як пластифікатор добавили 1-метил-2-піролідон (NMP) (в кількості більше 99,0%, Merck). Після цього суміш гомогенізували в шаровому млині.

Отриманий таким чином формівний склад перепустили через трубну матрицю з порожнистою

серцевиною, яка мала зовнішній діаметр (D_e) 1,7 мм і внутрішній діаметр (D_i) 1,2 мм. Для цього в посудину великого тиску помістили формівний склад і під тиском подали азот. Стоп-кран посудини відкрили, і формівний склад, що із посудини виходив, екструдували через трубну матрицю. Сире волокно перепустили через ванну для осадження, а потім висушили.

Приклад 2. Виготовлення композита із керамічних порожнистих волокон

Множину порожнистих волокон, одержаних так, як описано у Прикладі 1, уклали паралельно одне одному так, щоб вони контактували між собою уздовж їхніх зовнішніх стінок. Приготовану таким чином композитну збірку із порожнистих волокон спікали в печі в підвищеному стані.

Спінання проводили за такою температурною програмою:

- о 96°C/год. 500°C (1 год. витримання)
- о 120°C/год. 1000°C
- о 60°C/год. 1300°C (6 год. витримання)
- о 120°C/год. 800°C
- о 180°C/год. 80°C

У результаті спікання отримали когезивний композит із окремих порожнистих волокон. Порожністі волокна цього композита мали довжину 30-35 см, зовнішній діаметр D_e 0,8-0,9 мм і внутрішній діаметр D_i 0,5-0,6 мм.

Порожністі волокна, одержані так, як описано у Прикладі 2, володіли селективною проникністю для кисню.

Приклад 3. Виготовлення ще одного композита із керамічних порожнистих волокон

Множину порожнистих волокон, одержаних так, як описано у Прикладі 1, сплели вручну і піддали термообробці так, як описано у Прикладі 2.

У результаті спікання отримали когезивну сплетену структуру із окремих порожнистих волокон.

Порожністі волокна, одержані так, як описано у Прикладі 3, володіли селективною проникністю для кисню.

Приклад 4. Виготовлення ще одного композита із керамічних порожнистих волокон

Множину порожнистих волокон, одержаних так, як описано у Прикладі 1, об'єднали вручну одне з одним на поверхні стрижнеподібної форми таким чином, щоб вони утворювали трубчастий багатоканальний елемент, кожний капіляр якого утворювався порожнистим волокном, що проходив паралельно іншим волокнам.

Отриманий таким чином сирий багатоканальний елемент піддали термообробці, аналогічній описаній у Прикладі 2.

Внутрішній простір цього багатоканального елемента після його спікання і видалення зі стрижнеподібної форми був порожнім. У результаті був отриманий багатоканальний елемент, що складався із паралельних порожнистих волокон, які були

спечені одне з одним і володіли селективною проникністю для кисню.

Приклад 5. Виготовлення ще одного композита із керамічних порожнистих волокон

Множину порожнистих волокон, одержаних так, як описано у Прикладі 1, звили уздовж поверхні стрижнеподібної форми таким чином, що вони утворювали спіральний багатоканальний елемент, індивідуальні капіляри якого контактували між собою уздовж спіралі.

Сформований таким чином багатоканальний елемент піддали термообробці, аналогічній описаній у Прикладі 2.

Внутрішній простір цього багатоканального елемента після його спікання і видалення зі стрижнеподібної форми був порожнім. У результаті був отриманий багатоканальний елемент, що складався із порожнистих волокон, які були спечені одне з одним і були укладені паралельно одне одному у формі спіралі і володіли селективною проникністю для кисню.

Приклад 6. Виготовлення композита із керамічних порожнистих волокон зі з'єднувальними елементами для введення і випускання газів

Множину порожнистих волокон, одержаних так, як описано у Прикладі 1, об'єднали одне з одним таким чином, що вони утворювали багатоканальний елемент, капілярами якого служили порожністі волокна, які проходили паралельно одне одному. Внутрішній простір цього багатоканального елемента був у поперечному перерізі повністю заповнений порожнистими волокнами.

Металічні з'єднувальні елементи для введення і випускання газів були приєднані до обох торців сирого багатоканального елемента.

Утворений таким чином сирий композит піддали термообробці, аналогічній описаній у Прикладі 2.

У результаті спікання отримали багатоканальний елемент, що складався із паралельних порожнистих волокон, які були спечені одне з одним і володіли селективною проникністю для кисню. До цього багатоканального елемента з обох сторін шляхом спікання були міцно приєднані металеві з'єднувальні елементи.

Приклад 7. Виготовлення композита із керамічних порожнистих волокон зі з'єднувальними елементами для введення і випускання газів

Був повторений Приклад 6 за винятком того, що до сирого багатоканального елемента металеві з'єднувальні елементи для введення і випускання газів не приєднувалися, але після спікання цього керамічного багатоканального елемента до обох торців його керамічних порожнистих волокон за допомогою керамічного адгезиву були приєднані з'єднувальні елементи. Далі композит гріли при температурі 100°C і в результаті отримали багатоканальний елемент, у котрого до обох торців були приєднані металеві з'єднувальні елементи.

