



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00065**

(22) Data de depozit: **30/01/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2013 BOPI nr. **9/2013**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"
DIN CLUJ-NAPOCA,
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **COTEȚ LIVIU COSMIN, BD. REPUBLICII
NR. 11/25, BAI A MARE, MM, RO;**

• **FORT CARMEN IOANA,
BD. CONSTANTIN BRÂNCUȘI NR. 82A,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **DANCIU VIRGINIA, CALEA MÂNĂȘTUR
NR. 54/B1, AP. 22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2009/0017339 A1;
**SHAHEEN A. AL-MUHTASEB,
JAMES A. RITTER, "PREPARATION
AND PROPERTIES OF RESORCINOL-
FORMALDEHZDE ORGANIC AND
CARBON GELS, ADV. MATER. NO. 2, 2003**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNOR MEMBRANE
MOLECULARE COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI
DE SEPARARE A GAZELOR**



RO 128808 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea unor membrane
moleculare pe bază de compozite xerogel rezorcinol-formaldehidic sau de carbon/ceramici
3 monotubulare macroporoase de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sau TiO_2 - ZrO_2 , destinate utilizării lor la
separarea/purificarea H_2 sau/și CH_4 de alte gaze (CO_2 , CO , N_2 , etc).

5 Invenția este aplicabilă la separarea H_2 și CH_4 rezultate din biomasă, separarea
gazelor din industria petrolieră, separarea/purificarea H_2 utilizat la alimentarea pililor de
7 combustie, etc.

În acord cu ultimele cercetări în domeniu, prezentate în volumul 13 al cărții de
9 specialitate „**Membrane Science and Technology Series; Inorganic Membranes:
Synthesis, Characterization and Applications**” editată în 2008 de R. Mallada și M.
11 **Menendez**, materialele polimerice și de carbon au devenit mult mai interesante în aria
tehnologiei de obținere de membrane pentru separări de gaze și lichide datorită selectivității
13 și permeabilității mari, a stabilității chimice și termice, a structurii poroase bine definite, a
conductivității electrice și a prețului mic de realizare, dovedindu-se eficiente chiar și ca
15 membrane nanofiltrante (0,5...0,005 nm).

Prepararea membranelor polimerice și de carbon nu este o sarcină ușoară, implicând
17 un număr important de etape care trebuie controlate și optimizate cu grijă, în funcție de
proprietățile pe care trebuie să le prezinte membrana. Majoritatea membranelor de carbon
19 sunt obținute din membrane polimerice în urma unui tratament termic efectuat în atmosferă
inertă. Cei mai utilizați precursori polimerici sunt: poliiminele, poliacrilonitrilii, rășinile fenolice
21 și fenol-formaldehidice, alcoolul polifurfurilic, celuloza, etc.

În unele studii, în scopul creșterii rezistenței lor mecanice, majoritatea membranelor
23 polimerice sau de carbon s-a depus pe suporturi poroase ceramice (**US 4919860**,
UK 2207666) sau metalice (**US 6719147**), de geometrii variabile, sub formă de film subțire.

În brevetul **US 6719147**, se prezintă un procedeu de obținere a membranelor
moleculare mezoporoase de carbon depuse pe/în suportul macroporos de oțel pentru
27 separarea macromoleculilor.

În brevetul **US 2009/0017339 A1**, materiale ceramice de tipul silicaților și a
29 aluminosilicaților (alături de alte tipuri de materiale sticloase sau de carbon) au fost folosite
ca materiale de ranforsare a unei matrici de aerogel sau xerogel de carbon pentru obținerea
31 de anozii cu aplicații electrochimice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea parametrilor de sinteză
33 și a succesiunii unor operații, astfel încât să se obțină membrane polimerice pe suport
ceramic.

35 Procedeul pentru obținerea unor membrane moleculare compozite cu proprietăți de
separare a gazelor, pe bază de xerogeluri rezorcinol-formaldehidice sintetizate pe suporturi
37 ceramice macroporoase monotubulare conform invenției, constă în prepararea unei soluții
inițiale în apă bidistilată, prin dizolvarea/amestecarea sub agitare magnetică, a precursorilor
39 rezorcină și formaldehidă în prezență de carbonat de sodiu drept catalizator, într-un raport
molar de rezorcină/catalizator = 50...1500, de preferință 400...600, rezorcină/formaldehidă
41 = 0,5 și rezorcină/ H_2O = $1...7 \times 10^{-2}$, de preferință $2...4 \times 10^{-2}$; după care se imersează
suporturile ceramice monotubulare macroporoase de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sau TiO_2 - ZrO_2 în soluția
43 inițială până la acoperirea completă; se amestecă soluția astfel obținută până la degazarea
completă; se păstrează la temperatura camerei 0...48 h, de preferință 24 h, apoi la o
45 temperatură de 60...90°C, de preferință 70°C, timp de 3...10 zile, de preferință 4 zile, opțional
urmând o perioadă de maturare a gelurilor rezorcinol-formaldehidice de până la 25 zile; apoi
47 se îndepărtează excesul de gel din afara și din interiorul tuburilor ceramice; se spală cu
acetona de 1...3 ori, timp de 1...3 zile; se usucă în condiții atmosferice timp de 2...20 zile, de
49 preferință 3...4 zile, rezultând membrane compozit xerogeluri rezorcinol-
formaldehidice/ceramice $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sau TiO_2 - ZrO_2 rezistente mecanic cu proprietăți de
51 separare a gazelor de tipul H_2 , CH_4 , CO_2 , și CO .

RO 128808 B1

O variantă preferată a procedurii conform invenției constă în faptul că membranele obținute se supun suplimentar unei pirolize într-un cuptor cu atmosferă inertă de Ar, la o temperatură de 500...1000°C, de preferință 650...850°C, timp de 0,5...4 h, de preferință 2 h, rezultând membrane compozit xerogeluri de tip carbon/ceramică $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sau TiO_2 - ZrO_2 rezistente mecanic, conductoare electric și cu proprietăți de separare a gazelor de tipul H_2 , CH_4 , CO_2 , și CO .

Avantajele membranelor moleculare pe bază de xerogeluri polimerice sau de carbon depuse în porii unor ceramici de Al_2O_3 sau TiO_2 - ZrO_2 cu proprietăți separatoare de gaze, conform invenției de față, sunt:

- simplitatea și eficiența procedurii de obținere;
- adeziunea mare a fazei active a membranei în suportul ceramic, comparativ cu filmele subțiri polimerice sau de carbon depuse pe suport [K. Briceno, et al., J. Membr. Sci., 2012, 415-416, 288], fapt ce permite separarea gazelor în ambele sensuri (de la exteriorul tubului spre canalul interior, sau invers);
- membrana compozită prezintă forma și dimensiunile suportului ceramic, asigurându-se astfel fixarea etanșă în reactorul de separare;
- influența favorabilă a prezenței suportului ceramic: $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sau TiO_2 - ZrO_2 asupra procesului sol-gel (gelul rezorcinol-formaldehidic se formează într-un timp în prezența suporturilor ceramice folosite);
- proprietățile morfo-structurale și de conductivitate electrică ale fazei active a membranei compozite pot fi controlate prin varierea parametrilor de sinteză a xerogelurilor și a temperaturii de piroliză. Xerogelurile polimerice sunt izolatoare electric în timp ce acela de carbon este conductor electric.

Noutatea invenției constă în obținerea de membrane moleculare cu proprietăți separatoare de gaze prin sintetizarea în porii unor ceramici monotubulare macroporoase ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ de la INOPOR, Germania și TiO_2 - ZrO_2 de la TAMI Industries, Franța) a unui gel umed rezorcinol-formaldehidic, printr-un proces sol-gel, bazat pe reacția de poli-condensare dintre rezorcină și formaldehidă, în cataliză alcalină de Na_2CO_3 [US 4873218 A]. Uscarea gelului rezorcinol-formaldehidic format, în condiții ambientale, duce la formarea unor compozite xerogel rezorcinol-formaldehidic/suport ceramic, care, în urma unui proces de piroliză efectuat în atmosferă inertă (Ar sau N_2) la 500...1000°C, de preferință 650...850°C, trec în compozite xerogel de carbon/suport ceramic. Xerogelurile polimerice sau de carbon prezente în porii ceramicii matrice-suport constituie partea de armătură (de ranforsare) a materialului compozit care constituie partea activ-separatoare a membranelor moleculare obținute.

Xerogelurile obținute conform cu sintezele descrise în exemplele prezentei invenții, dar fără a fi depuse în porii ceramicilor tubulare (obținute în afara ceramicilor suport), nu au prezentat rezistență mecanică pentru a fi testate ca membrane moleculare monolitice separatoare de gaze. De asemenea, ceramicile tubulare poroase de Al_2O_3 sau TiO_2 - ZrO_2 neimpregnate cu xerogeluri nu prezintă proprietăți separatoare de gaze.

Practic, invenția de față permite transformarea unor membrane moleculare ceramice separatoare și purificatoare de lichide, în membrane compozite cu proprietăți separatoare/purificatoare de gaze. Astfel, prin sintetizarea în porii suportului ceramic a unui xerogel polimeric sau de carbon, se reduce diametrul porilor membranei moleculare compozite la dimensiunea necesară separării optime a gazelor ($d_{\text{pori}} < 0,5 \text{ nm}$).

În continuare, se dau patru exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile, care reprezintă:

- fig. 1: imaginea reală a membranelor obținute;
- fig. 1...3: permeabilitatea gazelor prin membranele obținute.

RO 128808 B1

1 În exemplele 1...4, sunt prezentați parametri de sinteză a unor membrane moleculare
pe bază de compozite xerogel rezorcinol-formaldehidic sau de carbon/suport ceramic și
3 condițiile de testare ale acestora la separarea de gaze cu molecule de dimensiuni reduse
(H₂, CH₄, CO₂ și CO). Pentru a investiga proprietățile separatoare ale membranelor obținute,
5 s-a determinat permeabilitatea gazelor care traversează membranele compozite montate
etanș într-un reactor din oțel, exprimată în unități de permeabilitate de gaze (GPU = 10⁶ cm³
7 (STP)/(cm²·s·cm_{Hg})).

Reactorul este prevăzut cu:

9 - două intrări, una pentru fluxul gazului de interes (H₂, CH₄, CO₂ și CO) și alta pentru
fluxul gazului purtător (Ar);

11 - două ieșiri, una pentru fluxul de gaz de interes care nu a traversat pereții membranei
și una pentru fluxul gazului de interes care a traversat membrana și care este antrenat de
13 gazul purtător la un spectrometru de masă.

Permeabilitățile au fost măsurate la fluxuri de alimentare cu gazul de interes (H₂, CH₄,
15 CO₂ și CO) și gazul purtător (Ar) de 10...100 ml/s și, respectiv, de 10 sau 50 ml/s, diferențele
de presiune pe membrană fiind de 0,1...5 bar, de preferință 0,5...3 bar.

17 Conform datelor de literatură, ierarhia gazelor în funcție de diametrul cinetic
molecular este: d_{H₂} = 0,289 nm < d_{CO₂} = 0,33 nm < d_{CO} = 0,376 nm < d_{CH₄} = 0,38 nm. Din
19 măsurătorile de permeabilitate de gaze prin membranele compozite obținute (exemple
1...4. și fig. 2...4), a rezultat o ierarhizare diferită a gazelor și anume: CO < CO₂ < CH₄ < H₂.

21 Această ierarhie atestă potențialul de aplicabilitate al acestor membrane la (i)
purificarea biogazului, unde gazele de interes sunt H₂ și CH₄, și (ii) construcția de pile de
23 combustie de hidrogen, unde gazul de interes este H₂, iar gazul nedorit în mod special fiind
CO. Membranele moleculare bazate pe xerogel de carbon depuse în ceramici poroase
25 tubulare, având un diametru mai mare al porilor, ar putea fi interesante și pentru separarea
gazelor cu dimensiuni moleculare mai mari, specifice industriei petoliere. De asemenea, s-a
27 observat o scădere a permeabilității gazelor odată cu creșterea diferenței de presiune pe
membrană.

29 Exemplul 1

Xerogelul rezorcinol-formaldehidic, a fost sintetizat prin metoda sol-gel, care constă
31 în prepararea unei soluții apoase inițiale prin amestecarea sub agitare a 5 g rezorcină,
6,85 ml soluție 37% formaldehidă, 0,91 ml soluție 0,1 M Na₂CO₃ și 19,35 ml apă Milli-Q. În
33 această soluție de start este plasată ceramica tubulară poroasă de αAl₂O₃-γAl₂O₃, având
lungimea de 4...10 cm, de preferință 6,5...7,5 cm, astfel încât această soluție să acopere
35 complet ceramica tubulară și să intre în porii acesteia.

Vasul de reacție este închis ermetic și păstrat 0...2 zile, de preferință o zi, la tempe-
37 ratura camerei (23...25°C), 3...10 zile, de preferință 4 zile, la 60...90°C, de preferință 70°C.

În urma procesului sol-gel, în porii ceramicii tubulare se formează un gel umed
39 resorcinol-formaldehidic.

Ceramica tubulară, conținând în porii peretelui său gelul resorcinol-formaldehidic,
41 este scoasă din vasul de reacție, curățată de excesul de gel umed (din exteriorul și din
interiorul tubului), și apoi plasată într-un vas cu acetonă pentru spălare timp de 2...7 zile, de
43 preferință 3...4 zile.

Urmează etapa de uscare în condiții atmosferice timp de 2...20 zile, de preferință
45 3...7 zile, în urma căreia rezultă un material compozit xerogel resorcinol-formaldehidic depus
în porii peretelui ceramicii monotubulare de αAl₂O₃-γAl₂O₃ (xerogel rezorcinol-
47 formaldehidic/αAl₂O₃-γAl₂O₃), fig. 1.

RO 128808 B1

Rezultatele testării permeabilității au indicat faptul că materialul compozit obținut prezintă caracteristici de membrană moleculară pentru separarea gazelor investigate (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO), permeabilitățile acestora prin membrana compozită xerogel rezorcinol-formaldehidic/ αAl_2O_3 - γAl_2O_3 variind în ordinea: $H_2 > CH_4 > CO_2 > CO$ (fig. 2).

Exemplul 2

Procedând ca și în exemplul 1, dar utilizând, înainte de scoaterea membranei compozite din vasul închis etanș, o etapă suplimentară, de maturare, la temperatura camerei, a gelului rezorcinol-formaldehidic, timp de 10...20 zile, de preferință 12...25 zile. Din testele de permeabilitate s-a obținut aceeași ierarhizare a gazelor ca și în exemplul 1 (fig. 3).

Exemplul 3

Procedând ca și în exemplul 1, dar utilizând ca suport poros o ceramică mono-tubulară de TiO_2 - ZrO_2 (fig. 1), gazele de interes fiind H_2 și CH_4 la fluxul de 50 ml/s; fluxul de gaz purtător (Ar) fiind de 50 ml/s, iar diferențele de presiune pe membrană de 0,5...3 bar. Rezultatele de permeabilitate au indicat faptul că membrana moleculară compozită prezintă o mai mare permeabilitate pentru H_2 față de CH_4 , și o scădere a permeabilității acestora odată cu creșterea diferenței de presiune pe membrană (fig. 4).

Exemplul 4

Membrana moleculară obținută în exemplul 3 a fost pirolizată în atmosferă inertă, la 500...1000°C, de preferință la 650...850°C, timp de 0,5...4 h, de preferință 2 h, rezultând o membrană moleculară bazată pe xerogel de carbon depus în peretele poros al ceramicii tubulare comerciale de TiO_2 - ZrO_2 (fig. 1). Membrana compozită rezultată a fost investigată prin măsurarea permeabilității pentru H_2 și CH_4 , la un flux al gazelor de interes și al gazului purtător (Ar) de 50 ml/s, diferența de presiune pe membrană fiind de 1 bar. Rezultatele obținute au demonstrat o mai mare permeabilitate a membranei compozite pentru la H_2 ($p_{H_2} = 989$ GPU) față de CH_4 ($p_{CH_4} = 436$ GPU). De asemenea, rezistența electrică măsurată pentru xerogelul de carbon obținut în pereții ceramicii a fost de 200...600 Ω , dovedindu-se astfel caracterul electric conductor al acestuia.

RO 128808 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu pentru obținerea unor membrane moleculare compozite cu proprietăți de separare a gazelor, pe bază de xerogeluri rezorcinol-formaldehidice sintetizate pe suporturi ceramice macroporoase monotubulare, **caracterizat prin aceea că** se prepară o soluție inițială în apă bidistilată, prin dizolvarea/amestecarea sub agitare magnetică, a precursorilor rezorcină și formaldehidă în prezență de carbonat de sodiu drept catalizator, într-un raport molar de rezorcină/catalizator = 50...1500, de preferință 400...600, rezorcină/formaldehidă = 0,5 și rezorcină/H₂O = 1...7 x 10⁻², de preferință 2...4 x 10⁻²; după care se imersează suporturile ceramice monotubulare macroporoase de αAl₂O₃-γAl₂O₃ sau TiO₂-ZrO₂ în soluția inițială până la acoperirea completă; se amestecă soluția astfel obținută până la degazarea completă; se păstrează la temperatura camerei 0...48 h, de preferință 24 h, apoi la o temperatură de 60...90°C, de preferință 70°C, timp de 3...10 zile, de preferință 4 zile, opțional urmând o perioadă de maturare a gelurilor rezorcinol-formaldehidice de până la 25 zile; apoi se îndepărtează excesul de gel din afara și din interiorul tuburilor ceramice; se spală cu acetonă de 1...3 ori, timp de 1...3 zile; se usucă în condiții atmosferice timp de 2...20 zile, de preferință 3...4 zile, rezultând membrane compozit xerogeluri rezorcinol-formaldehidice/ceramice αAl₂O₃-γAl₂O₃ sau TiO₂-ZrO₂ rezistente mecanic cu proprietăți de separare a gazelor de tipul H₂, CH₄, CO₂, și CO.

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

25

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, opțional, membranele obținute prin procedeul definit în revendicarea 1 se supun suplimentar unei pirolize într-un cuptor cu atmosferă inertă de Ar, la o temperatură de 500...1000°C, de preferință 650...850°C, timp de 0,5...4 h, de preferință 2 h, rezultând membrane compozit xerogeluri de tip carbon/ceramică αAl₂O₃-γAl₂O₃ sau TiO₂-ZrO₂, rezistente mecanic, conductoare electric și cu proprietăți de separare a gazelor de tipul H₂, CH₄, CO₂, și CO.

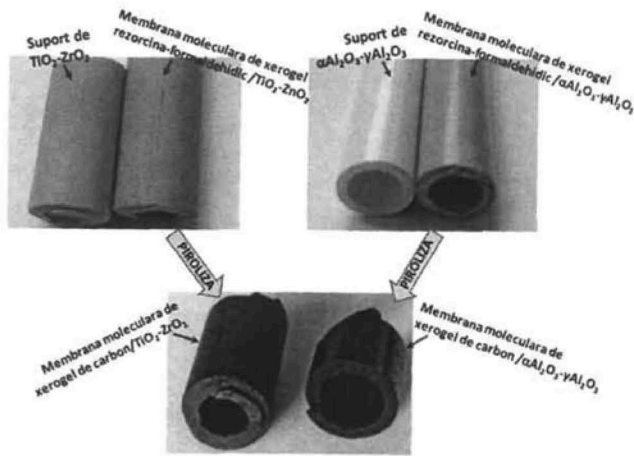


Fig. 1

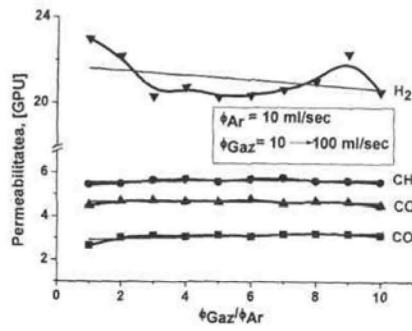


Fig. 2

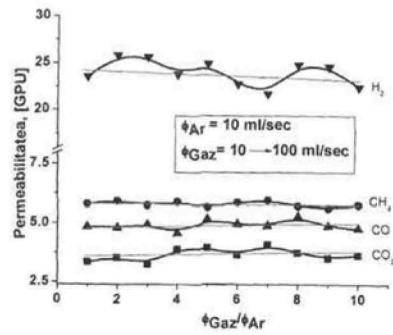


Fig. 3

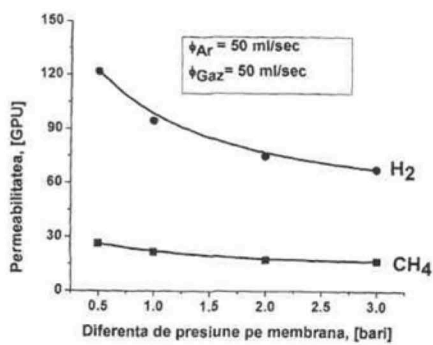


Fig. 4

