



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

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

(22) Data de depozit: **30.01.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. **9/2013**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• COTET LIVIU COSMIN, BD. REPUBLICII
NR. 11/25, BAIA MARE, MM, RO;
• FORȚ CARMEN IOANA, BD. C.
BRÂNCUȘI NR. 82A, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• DANCIU VIRGINIA, CALEA MÂNĂSTUR
NR. 54/B1, AP. 22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR COMPOZITE XEROGEL REZORCINOL- FORMALDEHIDIC/CERAMICĂ ȘI XEROGEL DE CARBON/ CERAMICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unor membrane moleculare compozite, utilizate pentru separarea unor gaze. Procedeul conform inventiei constă din sinterizarea unui xerogel resorcinol-formaldehidic prin metoda sol-gel, în pereți unor suporturi ceramice macroporoase, monotubulare, disponibile comercial, urmată de o uscare, în condiții normale, timp de 15...25 zile, rezultând compozite xerogel resorcinol-formaldehi-

dice pe suport ceramic, care, după piroliză în atmosferă inertă, la o temperatură de 600...900°C, se transformă în compozite de xerogel de carbon/suport ceramic cu proprietăți de separare/purificare de gaze de tip hidrogen, metan, bioxid de carbon și oxid de carbon.

Revendicări: 2

Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Prezenta inventie se referă la un procedeu de obținere a unor componete xerogel rezorcinol-formaldehidic sau de carbon / ceramici monotubulare macroporoase comerciale de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (INOPOR®, Germania) sau TiO_2 - ZrO_2 (TAMI Industries®, Franța), destinate utilizării lor ca membrane moleculare pentru separarea / purificarea H_2 sau / și CH_4 de alte gaze (CO_2 , CO , N_2 etc.).

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 pilelor de combustie etc.

În acord cu ultimele cercetări în domeniu, prezentate în Volumul 13 al cărții de specialitate: „Membrane Science and Technology Series; Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications” editată în 2008 de R. Mallada și M. 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 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 membrane nanofiltrante (0,5 – 0,005 nm).

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

Până în prezent, în scopul creșterii rezistenței lor mecanice, majoritatea membranelor polimerice sau de carbon s-a depus pe suporturi poroase ceramice (US 4.919.860, UK 2.207.666) 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 separarea macromoleculelor. **Prezenta inventie**, se referă la sintetizarea în interiorul unui suport ceramic poros a unor membrane polimerice sau de carbon cu proprietăți separatoare de gaze.

Noutatea inventiei constă în sintetizarea, în peretele unor ceramici monotubulare macroporoase comerciale ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, INOPOR®, Germania și TiO_2 - ZrO_2 , TAMI Industries®, Franța), a unui gel umed rezorcinol-formaldehidic, utilizând un proces sol - gel,

Lily

bazat pe reacția de policondensare dintre rezorcină și formaldehidă, în cataliză alcalină (Na_2CO_3). 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 $500 - 1000^\circ\text{C}$, de preferință $650 - 850^\circ\text{C}$, trec în compozite xerogel de carbon / suport ceramic.

Avantajele utilizării ca membrane separatoare de gaze a compozitelor obținute, conform **patentului de față**, sunt:

- adeziunea mult mai bună a părții active a membranei pe suportul ceramic, comparativ cu cazul filmelor subțiri polimerice sau de carbon depuse pe suport, fapt ce permite separarea gazelor în ambele sensuri (de la exteriorul tubului spre canalul interior, sau invers);
- membrana compozită prezintă geometria și dimensiunile suportului, asigurându-se astfel fixarea etanșă în reactorul de separare;
- independența procesului sol-gel de geometria materialului suport utilizat;
- influența favorabilă a prezenței suportului ceramic: $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sau $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$, asupra procesului sol-gel (gelul rezorcinol-formaldehidic se formează într-un timp mai scurt în prezența suporturilor ceramice folosite);
- controlarea proprietăților morfo-structurale ale părții active a membranei compozite, prin varierea parametrilor de sinteză a xerogelurilor polimerice și de carbon;
- obținerea unei cantități mari de xerogel de carbon, care favorizează activitatea conductoare sau adsorbația membranelor rezultate;
- utilizarea materialelor netoxice și ieftine;
- simplitatea și eficiența proiectului de obținere.

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 interiorul peretelui suportului ceramic a unui xerogel polimeric sau de carbon se poate reduce diametrul porilor membranei moleculare compozite la dimensiunea necesară separării optime a gazelor ($d_{\text{pori}} < 0,5 \text{ nm}$).

În Exemplele 1 - 4. sunt prezentate parametrii de sinteză a unor membrane moleculare pe bază de compozite xerogel rezorcinol-formaldehidic sau de carbon / suport ceramic și condițiile de testare ale acestora la separarea de gaze cu molecule de dimensiuni reduse (H_2 , CH_4 , CO_2 și CO). Pentru a investiga proprietățile separatoare ale membranelor obținute, s-a determinat

* Kleja

permeabilitatea gazelor care traversează membranele compozite montate etanș într-un reactor din oțel, exprimată în unități de permeabilitate de gaze, ($\text{GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$). Reactorul este prevăzut cu:

- două intrări, una pentru fluxul gazului de interes (H_2 , CH_4 , CO_2 și CO) și alta pentru fluxul gazului purtător (Ar);
- 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 gazul purtător la un spectrometru de masă.

Permeabilitățile au fost măsurate la fluxuri de alimentare cu gazul de interes (H_2 , CH_4 , CO_2 și CO) și gazul purtător (Ar) de 10 - 100 ml/sec și respectiv de 10 sau 50 ml/sec, diferențele de presiune pe membrană fiind de 0,1 – 5 bari, de preferință 0,5 – 3 bari.

Conform datelor de literatură, ierarhia gazelor în funcție de diametrul cinetic molecular este: $d_{\text{H}_2} = 0,289 \text{ nm} < d_{\text{CO}_2} = 0,33 \text{ nm} < d_{\text{CO}} = 0,376 \text{ nm} < d_{\text{CH}_4} = 0,38 \text{ nm}$. Din măsurările de permeabilitate de gaze prin membranele compozite obținute (exemplele 1 - 4. și figurile 1 - 3), a rezultat o ierarhizare diferită a gazelor și anume: $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CH}_4 < \text{H}_2$.

Această ierarhie **atestă potențialul de aplicabilitate al acestor membrane** la (i) purificarea biogazului, unde gazele de interes sunt H_2 și CH_4 , și (ii) construcția de pile de combustie de hidrogen, unde gazul de interes este H_2 , iar gazul nedorit în mod special fiind CO . Membranele moleculare bazate pe xerogel de carbon depuse în ceramici poroase tubulare, având un diametru mai mare al porilor, ar putea fi interesante și pentru separarea gazelor cu dimensiuni moleculare mai mari, specifice industriei petroliere. De asemenea, s-a observat o scădere a permeabilității gazelor odată cu creșterea diferenței de presiune pe membrană.

Exemplul 1. Xerogelul rezorcinol-formaldehidic, a fost sintetizat prin metoda sol-gel, care constă 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 Na_2CO_3 și 19,35 ml apă Milli-Q. În această soluție de start este plasată ceramica tubulară poroasă de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, având lungimea de 4 - 10 cm, de preferință 6,5 – 7,5 cm, astfel încât această soluție să acopere 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 temperatură camerei ($23 - 25^\circ\text{C}$), 3 – 10 zile, de preferință 4 zile, la $60 - 90^\circ\text{C}$, de preferință 70°C .

Hela

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

Ceramica tubulară conținând în porii peretelui său gelul resorcinol-formaldehidic 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 preferință 3 - 4 zile.

Urmează etapa de uscare în condiții atmosferice timp de 2 - 20 zile, de preferință 3 - 7 zile, în urma căreia rezultă un material compozit xerogel resorcinol-formaldehidic depus în peretele ceramicii monotubulare poroase de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (xerogel rezorcinol-formaldehidic / $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$).

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 / $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ variind în ordinea: $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2 > \text{CO}$, (Figura 1.).

Exemplul 2. Procedând ca și în exemplul 1, dar utilizând, înainte de scoaterea membranei composite din vasul închis etanș, o etapă suplimentară, de maturare, la temperatură camerei, a gelului rezorcinol-formaldehidic, timp de 10 - 20 zile, de preferință 12 - 25 zile. Din teste de permeabilitate s-a obținut aceeași ierarhizare a gazelor ca și în exemplul 1 (Figura 2.).

Exemplul 3. Procedând ca și în exemplul 1, dar utilizând ca suport poros o ceramică monotubulară comercială de TiO_2 - ZrO_2 , gazele de interes fiind H_2 și CH_4 la fluxuri de 50 ml/sec; fluxul de gaz purtător (Ar) fiind de 50 ml/sec, iar diferențele de presiune pe membrană de 0,5 - 3 bari. 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, (Figura 3).

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 ore, de preferință 2 ore, rezultând o membrană moleculară bazată pe xerogel de carbon depus în peretele poros al ceramicii tubulare comerciale de TiO_2 - ZrO_2 . 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/sec, diferența de presiune pe membrană fiind de 1 bar. Rezultatele

Liliana

9 - 2 0 1 2 - 0 0 0 6 5 - -
3 0 - 01 - 2012

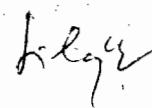
20

obținute au demonstrat o mai mare permeabilitate a membranei compozite pentru la H₂ (p_{H2} = 989 GPU) față de CH₄ (p_{CH4} = 436 GPU).

legătură

Revendicări

1. Procedeu pentru obținerea unor membrane moleculare compozite, cu proprietăți separatoare de gaze (H_2 sau / și CH_4 de alte gaze CH_4 , CO_2 , CO), bazate pe xerogeluri rezorcinol-formaldehidice sintetizate prin metoda sol-gel, în pereții unor ceramici poroase comerciale (αAl_2O_3 - γAl_2O_3 , INOPOR®, Germania și TiO_2 - ZrO_2 TAMI Industries®, Franța), parametrii de sinteză fiind: (1) rapoartele molare rezorcină / catalizator (Na_2CO_3) de 50 - 1500, de preferință 400 - 600, rezorcină / formaldehidă de 0,5 și rezorcină / apă $1 - 7 \times 10^{-2}$, de preferință $2 - 4 \times 10^{-2}$; (2) programul de temperaturi de gelificare la temperatura camerei 0 - 48 ore, de preferință 24 ore, la $60 - 90^\circ C$, de preferință $70^\circ C$, timp 3 – 10 zile, de preferință 4 zile; (3) timpul de maturare al gelului rezorcinol-formaldehidic de 0 sau 25 zile; (4) spălarea cu acetonă a componitului gel / suport ceramic de 1 - 3 ori, timp de 1 - 3 zile; (5) uscarea în condiții atmosferice timp de 2 - 20 zile, de preferință 3 - 4 zile.
2. Procedeu pentru obținerea de componzite bazate pe xerogeluri de carbon depuse în pereții unor ceramici poroase comerciale (TiO_2 - ZrO_2 , TAMI Industries®, Franța) care prezintă proprietăți separatoare de gaze (H_2 sau / și CH_4 de alte gaze CH_4 , CO_2 , CO), fiind obținute conform cu revendicarea 1, după etapa de uscare existând o etapă suplimentară de piroliză, realizată într-un cupitor cu atmosferă inertă de Ar, la o temperatură de $500 - 1000^\circ C$, de preferință $650 - 850^\circ C$, timp de 0,5 - 4 ore, de preferință 2 ore.



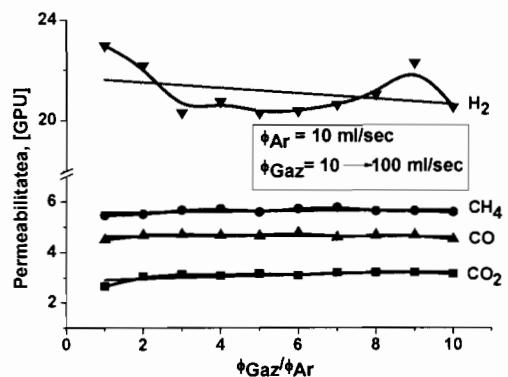


Figura 1.

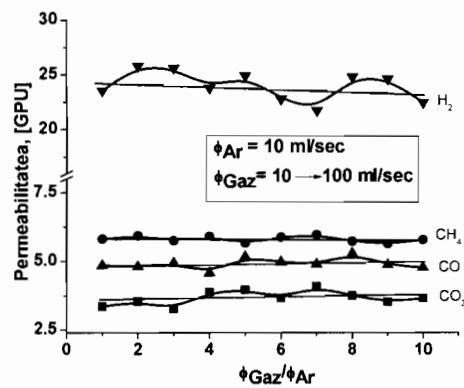


Figura 2.

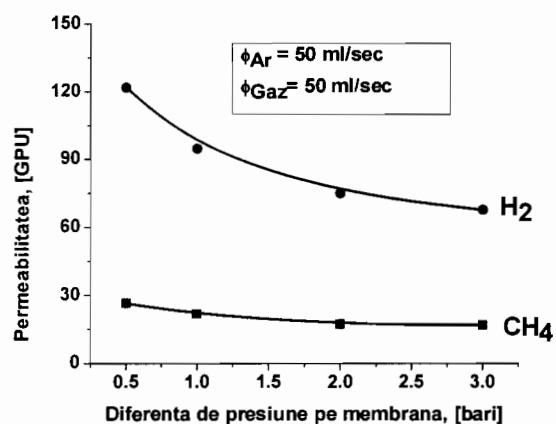


Figura 3.

hilaq