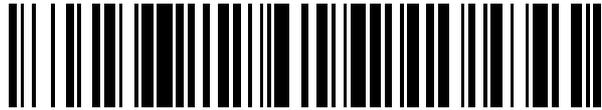


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 223**

51 Int. Cl.:

**B01D 69/08** (2006.01)  
**B01D 71/02** (2006.01)  
**B01D 67/00** (2006.01)  
**B01D 53/22** (2006.01)  
**B01D 61/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2014 PCT/EP2014/065323**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15014624**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2014 E 14741274 (6)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3027299**

54 Título: **Membranas de fibras huecas cerámicas con propiedades mecánicas mejoradas**

30 Prioridad:  
**31.07.2013 DE 102013012671**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.11.2020**

73 Titular/es:  
**MANN + HUMMEL GMBH (100.0%)  
Schwieberdinger Straße 126  
71636 Ludwigsburg, DE**

72 Inventor/es:  
**EHLEN, FRANK y  
WÖRZ, TOBIAS**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Nuria**

ES 2 792 223 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).

**DESCRIPCIÓN**

Membranas de fibras huecas cerámicas con propiedades mecánicas mejoradas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere en general a membranas de fibras huecas cerámicas. En particular, la invención se refiere a tales membranas de fibras huecas, que presentan propiedades mecánicas mejoradas. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de tales membranas de fibras huecas.

10

Estado de la técnica

Los procedimientos de filtración o bien de separación son muy importantes desde el punto de vista económico para la concentración y separación de gases y líquidos. La tecnología de membrana se usa en este campo en medida constantemente creciente. A este respecto, el uso de membranas de fibras huecas en un proceso de filtración o de concentración conlleva una serie de ventajas.

15

Dado que la relación de superficie con respecto a volumen es relativamente alta, será igualmente alta la eficacia del proceso de concentración o bien de filtración; el procedimiento ha de realizarse además fácilmente y ha de adaptarse a las respectivas necesidades.

20

Las membranas de fibras huecas habituales en el comercio anteriormente estaban constituidas por material polimérico y como consecuencia de esto eran sensibles frente a las condiciones corrosivas y temperaturas más altas. Por tanto se han preparado pronto membranas de fibras huecas cerámicas, Por ejemplo mediante condensación de vapor sobre un alambre de carbono y a continuación separación del alambre.

25

Los procedimientos conocidos actualmente para la preparación de fibras huecas cerámicas comprenden un proceso de hilado, en el que en una primera etapa se preparan fibras verdes elásticas a partir de una masa que puede hilarse, que contiene precursores del material cerámico, y polímero. La proporción de polímero se quema a continuación a altas temperaturas y se producen fibras huecas cerámicas puras.

30

Debido a las propiedades de estructura y su geometría, las membranas de fibras huecas cerámicas a base de óxidos de metal, tal como por ejemplo  $Al_2O_3$ , alcanzan solo valores de resistencia bajos. Así se encuentra por ejemplo la fuerza de rotura en el ensayo de flexión de 3 puntos solo en aproximadamente 6 N, lo que corresponde de manera equivalente a una resistencia a la rotura por flexión de aproximadamente 33 MPa.

35

Altas sollicitaciones mecánicas de las membranas de fibras huecas se producen sobre todo en la manipulación y en el procesamiento posterior (por ejemplo en la construcción de módulos) así como durante el transporte de las fibras huecas (como elementos individuales o en forma de un módulo) y en el funcionamiento en el caso de golpes o gradientes de presión, de modo que a este respecto pueden acumularse parcialmente altas tasas de desechos. En particular es costosa la retirada de defectos, por ejemplo de cortes de fibra mediante transporte, cuando las fibras huecas ya están mal construidas en un módulo.

40

Con respecto a esto divulga el documento DE 10 2009 038 814 A1 un elemento de módulo, que comprende un cuerpo base estable a alta temperatura con al menos una abertura pasante para la introducción de una membrana capilar cerámica y el documento EP 0 941 759 A1 describe un procedimiento para la preparación de un módulo de membrana de fibras huecas.

45

Por el documento CN 102515817 A se conoce preparar membranas de fibras huecas cerámicas con una alta cantidad de flujo a través del filtro. La composición de estas fibras asciende a este respecto (en % en peso) a de 40-80 partes de silicato de aluminio hidratado en forma de polvo, de 10-20 partes de arcilla refractaria blanda en forma de polvo, de 1-10 partes de albita en forma de polvo, de 1-10 partes de dolomita en forma de polvo, de 6-10 partes de polvo de vidrio de silicato de boro en forma de polvo, de 1-7 partes de carboximetilcelulosa y de 1-3 partes de glicerina. El diámetro externo de estas fibras asciende a 3-6 mm, el diámetro interno asciende a 1-2 mm, y la longitud de las fibras a 100-1000 mm. La porosidad total asciende a del 50-56 %, la cantidad de flujo de agua a de 10.000-12.500 L/m<sup>2</sup>hMPa y la resistencia a la rotura por flexión se encuentra en 35-85 MPa.

50

Las membranas cerámicas genéricas y los procedimientos de preparación se conocen por MOHSEN ABBASI ET AL. "Performance study of mullite and mullite-alumina ceramic MF membranes for oily wasterwaters treatment", DESALINATION tomo 259, n.º 1-3, 1 de septiembre 2010, páginas 169-178; KAZEM IMOGHADAM M ET AL., "Mechanisms and experimental results of aqueous mixtures pervaporation using nanopore HS zeolite membranes", DESALINATION, vol. 262, n.º 1-3, 15 de noviembre 2010, páginas 273-279; y el documento WO 2008/016292 A1.

60

Divulgación de la invención

65

Por tanto, el objetivo de la presente invención es facilitar membranas de fibras huecas cerámicas con propiedades

mecánicas mejoradas con mantenimiento de la porosidad y potencia de flujo de las membranas de fibras huecas hasta ahora.

5 Éste y otros objetivos se solucionan mediante el procedimiento según la reivindicación 1 y la membrana de fibras huecas según la reivindicación 2.

10 Las membranas de fibras huecas de acuerdo con la invención son adecuadas sobre todo para la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y separación de gases, en particular para el sector de la purificación de agua (purificación de aguas residuales, procesamiento de agua potable, etc.) o la separación de aceite-agua, tal como se usa en la industria del petróleo y gas.

Forma(s) de realización de la invención

15 Las membranas de fibras huecas se preparan mediante un proceso de hilado usando una masa de hilado, en el que la masa de hilado como formulación base está constituida por disolvente, polímero y polvo cerámico (óxido de aluminio) así como un agente de dispersión para la estabilización de la suspensión. Normalmente, un aumento de la resistencia de tales membranas de fibras huecas causa una porosidad más baja y con ello también una potencia de filtro más baja.

20 Se encontró que la adición de una fase secundaria a la formulación base de una fibra hueca cerámica para la preparación de membranas de fibras huecas cerámicas a base de un material de cerámica oxidada tal como óxido de aluminio,  $ZrO_2$  o  $TiO_2$ , o a base de un material no de cerámica oxidada tal como  $Si_3N_4$ , AlN o WC contrarresta este desarrollo. La fase secundaria está constituida de acuerdo con la invención por una fase de vidrio, que se añade en una cantidad de aproximadamente el 0,5 - 10 % con respecto al sólido total.

25 De acuerdo con la invención, la fase de vidrio es illita en nanoescala (o sea en el orden de magnitud de 1 a 200 nm), un silicato estratificado de tres capas que se produce de manera natural, con las partes constituyentes principales químicas del 47,0 %  $\pm$  3,5 % de  $SiO_2$ , del 21,0 %  $\pm$  2,0 % de  $Al_2O_3$ , del 7,0 %  $\pm$  1,0 % de  $Fe_2O_3$ , del 4,0 %  $\pm$  2,0 % de CaO, del 5,5 %  $\pm$  0,7 % de  $K_2O$ , del 3,0 %  $\pm$  0,75 % de MgO, del 0,15 %  $\pm$  0,05 % de  $Na_2O$ , del 0,8 %  $\pm$  0,1 % de  $TiO_2$ , del 0,3 %  $\pm$  0,08 % de  $P_2O_5$ , del 11,0 %  $\pm$  2,0 % de GV (impureza total).

30 Las fibras huecas cerámicas convencionales a base de óxido de aluminio se preparan en la mayoría de los casos mediante un procedimiento de hilado en húmedo, presentando el sistema de tres sustancias usado del disolvente, el polímero usado y el agente de precipitación una laguna de miscibilidad, de manera que el polímero disuelto en la masa de hilado solidifica mediante el contacto con el agente de precipitación. Las partículas de cerámica se incrustan mediante este proceso en la matriz polimérica. Tras una etapa de secado, la pieza en verde así preparada está constituida aún por polímero y óxido de aluminio. A continuación se realiza un proceso de sinterización, para unir las partículas cerámicas mediante la formación de cuellos de sinterización y calcinar el polímero, de manera que se prepara una membrana cerámica porosa.

35 Mediante la introducción de acuerdo con la invención de la fase secundaria (fase de vidrio) en la masa de hilado se logra preparar piezas en verde, que están constituidas por polímero, óxido de aluminio y la fase de vidrio. Las membranas de fibras huecas preparadas mediante el siguiente proceso de sinterización presentan valores de resistencia, que con aproximadamente 13 N son más del doble de altos que en membranas de fibras huecas preparadas de manera convencional, pudiéndose mantener las dimensiones de fibras geométricas (diámetro externo 0,8-5,0 mm, diámetro interno 0,5-4,8 mm), la estructura de poros, la porosidad total (40-60 %) y la permeabilidad de agua pura (10.000-30.000 l/m<sup>2</sup>/h/bar) de los sistemas libres de vidrio. Con ello se logra por tanto conseguir valores de resistencia esencialmente más altos (> 30 %) que lo que era posible por ejemplo mediante la adición de fritas de vidrio preparadas de manera sintética de polvo de vidrio molido.

40 Mediante el aumento esencial que puede conseguirse con esta invención de la estabilidad mecánica pueden reducirse considerablemente las tasas de desechos y con ellos los costes que pueden producirse mediante el manejo, el procesamiento posterior así como el transporte.

45 Las membranas de fibras huecas de acuerdo con la invención de este tipo son adecuadas sobre todo para la microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración y separación de gases, en particular para el sector de la purificación de agua (purificación de aguas residuales, procesamiento de agua potable, etc.). Otros sectores de aplicación son filtraciones en la industria de alimentos y de bebidas así como de la industria química o de la industria del petróleo y gas.

50 Una reducción de la temperatura de sinterización en la preparación de hasta 200 °C es posible, encontrándose la estabilidad mecánica entonces a nivel comparable con los sistemas cerámicos puros. De esta manera puede ahorrarse energía en la preparación de membranas de fibras huecas, en las que las propiedades mecánicas, que se obtienen sin adición de la fase de vidrio, son suficientes.

55 Si la fase de vidrio en la estructura de la membrana de fibras huecas durante el funcionamiento posterior se separa

por disolución en lejías agresivas (por ejemplo lejías calientes a pH 14) parcialmente o también completamente, queda la resistencia base mecánica en el nivel de sistemas libres de vidrio, es decir, la estabilidad mecánica no se reduce por debajo de los valores que se obtienen sin adición de la fase de vidrio.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la preparación de membranas de fibras huecas cerámicas a partir de una masa de hilado, en el que a la masa de hilado se añade una fase secundaria, en el que se realiza la preparación de la membranas de fibras huecas cerámicas a base de un material de cerámica oxidada tal como óxido de aluminio,  $ZrO_2$  o  $TiO_2$  o a base de un material no de cerámica oxidada tal como  $Si_3N_4$ , AlN o WC, en el que el procedimiento contiene las siguientes etapas
- 10 - preparar una masa de hilado de disolvente, polímero y un polvo cerámico;  
- añadir una fase secundaria a la masa de hilado;  
- introducir por boquilla la masa de hilado en un baño de precipitación, en el que el polímero solidifica mediante contacto con un agente de precipitación;  
- secar la masa de hilado solidificada para obtener una pieza en verde y
- 15 - sinterizar la pieza en verde obtenida, caracterizado por que la fase secundaria está constituida por illita en nanoescala, en el orden de magnitud de 1 a 200 nm, y en el que la fase secundaria se añade en una cantidad del 0,5 al 10 %, con respecto al sólido total.
- 20 2. Membrana de fibras huecas, preparada según la reivindicación 1, a base de un material de cerámica oxidada tal como óxido de aluminio,  $ZrO_2$  o  $TiO_2$  o a base de un material no de cerámica oxidada tal como  $Si_3N_4$ , AlN o WC, que presenta una fase secundaria, caracterizada por que la fase secundaria está constituida por illita en nanoescala, en el orden de magnitud de 1 a 200 nm, y en el que la fase secundaria se encuentra en una cantidad del 0,5 al 10 %, con respecto al sólido total.
- 25 3. Uso de membranas de fibras huecas según la reivindicación 2 para la microfiltración, ultrafiltración y/o separación de gases.
4. Uso de membranas de fibras huecas según la reivindicación 2 para el procesamiento de agua y/o tratamiento de aguas residuales.