



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 29284 B1** (51) Cl. internationale : **C04B 38/00; B01D 53/32; H01M 8/02**
- (43) Date de publication : **01.02.2008**

-
- (21) N° Dépôt : **30185**
- (22) Date de Dépôt : **31.08.2007**
- (30) Données de Priorité : **04.02.2005 DE 10 2005 005 464.1**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2006/000546 23.01.2006**
- (71) Demandeur(s) :
• **BORSIG PROCESS HEAT EXCHANGER GMBH, Egellsstr. 21 13507 Berlin (DE)**
• **UHDE GMBH, Friedrich-Uhde-Strasse 15 44141 Dortmund (DE)**
- (72) Inventeur(s) :
WERTH, Steffen ; DINGES, Nicole ; KILGUS, Mirjam ; SCHIESTEL, Thomas
- (74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **COMPOSITES DE FIBRES CREUSES CERAMIQUES ET PROCEDE DE FABRICATION ET D'UTILISATION DE CEUX-CI**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE DES COMPOSITES CONTENANT AU MOINS UNE FIBRE CREUSE RÉALISÉE DANS UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE TRANSPORTANT DE L'OXYGÈNE, ÉTANT UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE CONDUISANT LES ANIONS OXYGÈNE ET LES ÉLECTRONS OU UNE COMBINAISON D'UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE CONDUISANT LES ANIONS OXYGÈNE ET D'UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE OU NON CÉRAMIQUE CONDUISANT LES ÉLECTRONS. LA SURFACE EXTÉRIEURE DES FIBRES CREUSES SE TROUVE EN CONTACT AVEC LA SURFACE EXTÉRIEURE DE LA MÊME FIBRE CREUSE OU D'UNE AUTRE FIBRE CREUSE, LES ZONES DE CONTACT ÉTANT RELIÉES PAR FRITTAGE. D'AUTRES COMPOSITES CONTIENNENT AU MOINS UNE FIBRE CREUSE RÉALISÉE DANS UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE TRANSPORTANT DE L'OXYGÈNE, ÉTANT UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE CONDUISANT LES ANIONS OXYGÈNE ET LES ÉLECTRONS OU UNE COMBINAISON D'UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE CONDUISANT LES ANIONS OXYGÈNE ET D'UN MATÉRIAU CÉRAMIQUE OU NON CÉRAMIQUE CONDUISANT LES ÉLECTRONS, ET UN

ÉLÉMENT DE CONNEXION SUR AU MOINS UNE SURFACE FRONTALE, DESTINÉ À L'AMENÉE OU L'ÉVACUATION DE FLUIDES, LES FIBRES CREUSES ET L'ÉLÉMENT DE CONNEXION ÉTANT RELIÉS. LES COMPOSITES SELON L'INVENTION PEUVENT SERVIR À EXTRAIRE DE L'OXYGÈNE DE MÉLANGES GAZEUX CONTENANT DE L'OXYGÈNE OU À LA MISE EN OEUVRE DE RÉACTIONS D'OXYDATION.

COMPOSITES DE FIBRES CREUSES CERAMIQUES ET PROCEDE DE FABRICATION ET D'UTILISATION DE CEUX-CI

Composites contenant au moins une fibre creuse réalisée en un matériau céramique transportant de l'oxygène, étant un matériau céramique conduisant les anions d'oxygène et les électrons ou une combinaison d'un matériau céramique conduisant les anions d'oxygène et d'un matériau céramique ou non céramique conduisant les électrons. La surface extérieure des fibres creuses se trouve en contact avec la surface extérieure de la même fibre creuse ou d'une autre fibre creuse, les zones de contact étant reliées par frittage sont décrits.

D'autres composites contiennent au moins une fibre creuse réalisée dans un matériau céramique transportant de l'oxygène, étant un matériau céramique conduisant les anions d'oxygène et les électrons ou une combinaison d'un matériau céramique conduisant les anions d'oxygène et d'un matériau céramique ou non céramique conduisant les électrons, et un élément de connexion sur au moins une surface frontale, destiné à l'amenée ou l'évacuation de fluides, les fibres creuses et l'élément de connexion étant reliés.

Les composites selon l'invention peuvent servir à extraire de l'oxygène de mélanges gazeux contenant de l'oxygène ou à la mise en oeuvre de réactions d'oxydation.

DESCRIPTION

COMPOSITES DE FIBRES CREUSES CERAMIQUES ET PROCEDE DE FABRICATION ET D'UTILISATION DE CEUX-CI

La présente invention se rapporte à des composites de fibres en céramique creuses qui sont fortement appropriées pour la récupération de l'oxygène des fluides contenant l'oxygène ou pour la mise en oeuvre des réactions d'oxydation.

Les fibres en céramique creuses sont connues per se. Leur production est décrite, par exemple, dans US-A-4,222,977 ou US-A-5,707,584.

In J. Mem. Sci. 193(2001) 249-260, S. Liu, X. Tan, K. Li et R. Hughes rapportent la production de membranes de céramique et fibres creuses composés de $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$. Des fibres creuses étanches au gaz sont produites et leurs propriétés mécaniques et microstructures sont étudiées.

Dans CIMTEC 2002, pp 249-258, J. Luyten rapporte la production des fibres en céramique de perovskite. Des fibres creuses de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sont décrites.

Dans J. Mem. Sci. 5229(2002) 1-15, J. Tong, W. Yang, B. Zhu et R. Cai rapportent des études sur les membranes en céramique dopées de zirconium du type de perovskite pour la séparation de l'oxygène. Des membranes de $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ sont décrites.

D'autres matières de céramiques conductrices d'oxygène sont décrites dans US-A-6,165,431, US-A-6,146,549, US-A-6,471,921 et US-A-6,592,782.

Des membranes composées de matériaux en céramique peuvent premièrement être rendues étanches au gaz et, deuxièmement, les matériaux en céramique choisis présentent une perméabilité à l'oxygène et peuvent donc être utilisés pour séparer l'oxygène des mélanges de gaz. Les applications possibles d'une telle céramique sont, en particulier, des applications à hautes températures telles que la séparation de gaz ou de nouveaux types de réacteurs de membrane.

L'utilisation des membranes en céramique conductrices d'oxygène dans des réacteurs pour des réactions d'oxydation est décrite, par exemple, dans US-A-6,214,757, US-A-6,033,632 et US-A-6,641,626.

Une vue d'ensemble des utilisations et des matériaux possibles pour la céramique conduisant les ions à hautes températures peut être trouvée dans Electrochemical Society Interface, été 2001, pp 22-27.

Les procédés connus pour produire les fibres en céramique creuses englobent un procédé de rotation dans lequel, dans une première étape, des fibres vertes élastiques sont produites à partir d'une composition flexible comportant des précurseurs du matériau céramique et du polymère. La proportion du polymère présente est plus tard brûlée à des températures élevées et des fibres céramiques creuses pures sont formées.

Pendant la rotation, un processus d'inversion de phase se produit et les membranes poreuses sont généralement obtenues dans la première étape. Celles-ci peuvent également être mises au feu à une forte densité au moyen de températures contrôlées.

Les fibres produites de cette manière ont une stabilité mécanique comparativement élevée, mais elles présentent naturellement une sensibilité de fragilité et de rupture typique des matériaux céramiques.

Inopinément, il a été découvert que les fibres de céramiques creuses composées de matériaux sélectionnés peuvent être combinées avec d'autre corps formés ou encore avec d'autres fibres céramiques creuses pour former des structures plus complexes et être jointes par l'agglomération. Ceci peut être réalisé sans utilisation d'adhésifs provisoires. Des structures ayant une stabilité sensiblement plus élevée et une manipulation considérablement améliorée, particulièrement en ce qui concerne les considérations de sûreté, sont formées.

Des composites de fibres inorganiques creuses sont connus. DE 100 43 666 C1 décrit un matériel isolant en céramique qui se compose d'un ensemble désordonné de fragments courts de fibre. Ceux-ci peuvent également être joints l'un à l'autre aux points de contact.

GB 2,022,565 a décrit des fibres creuses composées d'un matériau inorganique et ayant des parois poreuses et un profil anisotrope de volume de pore sur la section en travers. Des combinaisons de fibres métalliques creuses qui sont tordues ensemble et non agglomérées ensemble sont révélées.

La présente invention est basée sur l'identification étonnante que les précurseurs de matériaux céramiques sélectionnés s'agglomèrent ensemble très efficacement au chauffage au niveau des points de contact avec d'autres matériaux sans utilisation d'un auxiliaire telle qu'un adhésif ou une glissade étant nécessaire pour ceci.

C'est un objet de la présente invention de fournir des structures composées d'une ou plusieurs fibres céramiques creuses ou de fibres céramiques creuses ainsi que d'autre les pièces formées.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des procédés simples pour produire ces structures, en lesquelles des appareils usuels pour produire les corps formés en céramique peuvent être utilisés.

La présente invention fournit un composite comportant au moins un matériau en céramique à fibres creuses transportant l'oxygène, qui est un matériau de céramique conduisant les anions et les électrons ou une combinaison de matériaux céramiques conduisant les anions de l'oxygène et un matériau céramique ou non céramique conduisant les électrons, la surface externe de la fibre creuse étant en contact avec la surface externe d'une même fibre creuse ou d'une fibre creuse différente du matériau céramique transportant l'oxygène et les points de contact étant joints par l'agglomération.

Un autre mode de réalisation de la présente invention fournit un composite comportant au moins une fibre creuse de matériau céramique transportant de l'oxygène qui est un matériau céramique conduisant les anions et les électrons de l'oxygène ou une combinaison du matériau céramique conduisant les anions de l'oxygène et le matériau céramique ou non céramique conduisant des électrons, avec une surface frontale, de préférence les deux surfaces frontales, de la fibre creuse étant équipée d'élément de raccordement relié là-dessus, de préférence un élément de raccordement joint à la fibre creuse par l'agglomération, pour l'introduction ou la libération des fluides.

Les fibres creuses utilisées selon l'invention peuvent avoir n'importe quelle section en travers, par exemple, les sections en travers elliptiques ou en particulier circulaires.

Pour les fins de la présente description, les fibres creuses sont des structures qui ont un espace intérieur creux et peuvent avoir n'importe quelles dimensions externes, i.e. le diamètre ou les dimensions linéaires.

Pour les fins de la présente description, les fibres creuses peuvent faire référence non seulement à la signification classique de ce term, mais également aux capillaires ayant des diamètres externes de 0,5 à 5 mm et aux tubes ayant des diamètres externes de plus de 5 mm.

Les diamètres externes préférés ou les dimensions linéaires des fibres creuses varient dans la gamme jusqu'à 5 mm. Une préférence particulière est donnée à l'utilisation des fibres creuses ayant des diamètres externes de moins de 3 mm.

Pour les fins de la présente description, les fibres creuses sont des fibres creuses ayant n'importe quelle longueur. Les exemples sont les monofilaments creux ou les fibres creuses discontinues (monofilaments de longueur finie).

Dans les composites de l'invention, il est typiquement fait usage de fibres céramiques creuses dont la longueur dépasse considérablement le diamètre externe. Les fibres céramiques creuses qui sont de préférence utilisées ont des rapports de longueur au diamètre externe d'au moins 50:1, de préférence d'au moins 100:1 et en particulier d'au moins 200:1.

Les composites de l'invention sont des structures ayant une forme géométrique prédéterminée (contrairement aux accumulations des fibres creuses dans des assemblages désordonnés ayant une orientation aléatoire) qui ont été constituées en joignant au moins une fibre creuse, de préférence une pluralité de fibres creuses, pour former un composite, avec ce composite ayant au moins un espace intérieur formé par le volume interne des fibres creuses et au moins un espace extérieur constitué par le volume entourant les fibres creuses. Le composite est typiquement configuré de manière à ce qu'un fluide puisse traverser l'espace intérieur et être épuisé en oxygène pendant son passage par l'espace intérieur, avec l'oxygène étant transporté par les parois des fibres en céramique creuses dans

l'espace extérieur. Les arrangements dans lesquels le transport de l'oxygène se produit dans la direction inverse sont également possibles.

Les composites de l'invention peuvent représenter toutes les combinaisons des fibres céramiques creuses composées de matériau céramique transportant l'oxygène.

Il est possible de produire, par exemple, les composites suivants :

- une pluralité de fibres creuses en contact longitudinal arrangées sur un plan ;
- une pluralité de fibres creuses tressées ou une pluralité de fibres creuses tordues ensemble ;
- une pluralité de fibres creuses combiné pour former un monolithe (élément multi-canal composé de fibres creuses).

En raison de la flexibilité et de l'élasticité des fibres vertes dans lesquelles la proportion de la phase céramique (précurseur) n'est pas trop élevée, beaucoup d'autres géométries sont possibles. En raison de cette structuration, les fibres maintiennent leur fonctionnalité originale (c.-à-d. la perméabilité de gaz pour la conduction de l'oxygène).

De tels composites peuvent alors être assemblés en plus pour produire les modules de membrane. Ces systèmes conviennent, en particulier, pour l'usage dans des applications à hautes températures telles que la séparation de gaz ou comme composants des réacteurs de membrane.

Les fibres creuses utilisées selon l'invention peuvent être produits par un procédé de frittage connu en tant que tel. Celui-ci peut être un procédé de frittage de solution tel que le frittage sec ou liquide ou un procédé de frittage à chaud.

La composition à fritter comporte le matériau céramique finement divisé ou son précurseur et également un polymère fritté.

La teneur en polymère à fritter dans la composition à fritter peut changer dans une large gamme, mais est typiquement de 2 à 30% du poids, de préférence de 5 à 10% du poids, sur la base de la composition totale à fritter ou la solution à fritter.

La teneur en matériau céramique finement divisé ou son précurseur dans la composition à fritter peut de même varier dans une large gamme, mais est typiquement de 20 à 90% du poids, de préférence de 40 à 60% du poids, sur la base de la composition totale à fritter ou la solution à fritter.

La teneur en solvant dans la composition à fritter peut varier dans une large gamme, mais est typiquement de 10 à 80% du poids, de préférence de 35 à 45% du poids, sur la base de la solution totale à fritter.

Le type et la quantité de polymère à fritter et le matériau céramique finement divisé ou son précurseur sont de préférence

sélectionnés de manière à ce que des compositions qui sont encore à fritter soient obtenues, avec une teneur en polymère à fritter maintenue aussi basse que possible.

Le frittage est effectué par l'extrusion de la solution à fritter ou la composition à fritter chauffée et plastifiée par un bec annulaire, suivie du refroidissement en air et/ou introduction dans un bain de précipitation qui contient un insoluble pour le polymère utilisé dans la composition à fritter.

Les fibres creuses vertes obtenues peuvent alors être soumises à d'autres étapes de transformation ultérieure, par exemple le découpage pour former des bourres ou le roulement pour le stockage temporaire.

Dans une étape de traitement après la formation, la fibre creuse verte obtenue est combinée pour former le composite désiré.

Ce composite vert peut être une combinaison d'une pluralité de fibres creuses vertes identiques ou différentes ou une combinaison d'une ou plusieurs fibres creuses vertes avec au moins un élément de connexion pour l'introduction ou la libération des fluides, par exemple les liquides ou en particulier les gaz, à leurs surfaces frontales.

Les fibres creuses vertes peuvent être combinées par l'usage de toutes les techniques. Les exemples sont la combinaison manuelle telle que la pose de fibres creuses parallèles l'une à côté de l'autre et également les techniques de production de textile telles que la production des mailles tricotés, des tissus, des couches superposées, des tresses ou des structures tordues.

Après la production du composite du fibre(s) creux vert, le polymère est éliminé de la manière connue per se, par traitement thermique. Cette étape comprend également la formation d'un précurseur céramique pour le matériau céramique et/ou une agglomération des particules en céramique finement divisées. Les propriétés de la céramique formée peuvent être contrôlées en de n'importe quelle manière connue des personnes expérimentées en la matière par sélection des paramètres de traitement tels que le programme de la température et l'atmosphère.

Les fibres creuses présentes dans les composés de l'invention comportent un matériau céramique transportant de l'oxygène. De tels matériaux sont connus per se.

Les valeurs typiques pour le transport de l'oxygène des composites de l'invention sont des flux d'au moins $0,01 \text{ cm}^3$ standard / ($\text{min} \cdot \text{cm}^2$), de préférence au moins $0,1 \text{ cm}^3$ standard / ($\text{min} \cdot \text{cm}^2$), mesuré comme moyenne sur le total du composite en question. Dans les présentes, le cm^3 standard est le centimètre cube standard (à 1 bar et 25°C). Les valeurs indiquées pour le flux de l'oxygène sont, pour les fins de la présente description, déterminées à 950°C et une différence partielle de pression de l'oxygène entre les deux phases gazeuses libres de 0,2 bar avec une pression partielle d'oxygène plus haut de 0,2 bar.

Ces céramiques peuvent comporter des matériaux qui conduisent les anions et les électrons de l'oxygène. Cependant, il est également possible d'utiliser des combinaisons de céramique différentes ou des matériaux céramiques et non céramiques, par exemple les combinaisons de la céramique conduisant les anions et la céramique conduisant les électrons de l'oxygène ou des combinaisons de céramique différentes conduisant les anions et les électrons de l'oxygène ou dont tous les composants présentent une conduction de l'oxygène ou des combinaisons de matériaux céramiques conduisant l'oxygène avec des matériaux non céramiques tels que des métaux.

Les exemples des systèmes de membrane multiphase préférés sont des mélanges de céramique présentant une conductivité et un autre matériau présentant une conductivité d'électron, en particulier un métal. Ceux-ci comprennent, en particulier, des combinaisons de matériaux ayant des structures de fluorite ou des structures relatives aux fluorites avec les matériaux de conduite d'électrons, par exemple des combinaisons de ZrO_2 ou de CeO_2 , qui peuvent chacun être dopés CaO ou Y_2O_3 , avec un matériau tel que le palladium.

D'autres exemples de systèmes de membrane multiphase préférés sont les structures mélangées ayant une structure partielle de perovskite, i.e. les systèmes mélangés dans lesquels diverses structures en cristal sont présentes dans le solide et au moins un de ces derniers est une structure de perovskite ou une structure relative à la perovskite.

Les matériaux transportant l'oxygène qui sont de préférence utilisés sont l'oxyde de céramique, parmi lesquels ceux qui ont une structure de perovskite ou une structure millérites brunes ou une structure d'aurivillites sont particulièrement préférés.

Les perovskites utilisés selon l'invention ont typiquement un structure de $ABO_{3-\delta}$, où A est un cation bivalent et B est un cation trivalent ou haut-valent, le rayon ionique de A est plus grand que le rayon ionique de la bande 8 est de 0,001 à 1,5, de préférence de 0,01 à 0,9 et plus préférentiellement de 0,01 à 0,5 afin de faire du matériau un matériau neutre électriquement. Les mélanges de différents cations A et/ou de cations B peuvent également être présents dans les perovskites utilisées selon l'invention.

Les millérites brunes utilisés selon l'invention ont typiquement la structure $A_2B_2O_{5-\delta}$, où A, B et δ sont comme définis ci-dessus. Dans les millérites brunes utilisés selon l'invention, aussi, des mélanges de différents cations A et/ou de cations B peuvent être présents.

Les cations B peuvent de préférence se produire dans une pluralité d'états d'oxydation. Cependant, une partie ou la totalité des cations du type B peuvent également être des cations trivalents ou hauts-valent ayant un état d'oxydation constant.

La céramique d'oxyde qui est particulièrement préférée pour l'usage contient des cations du type A sélectionnés parmi les cations du groupe principal II, du groupe de transition I, du groupe de transition II, du groupe de lanthanide et des mélanges de ces

cations, de préférence parmi le magnésium Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et les lanthanides.

La céramique d'oxyde qui en particulièrement préférée à l'usage contient des cations du type B choisis parmi des cations des groupes IIIB à VIIIB du Tableau Périodique et le groupe de lanthanide, les métaux des groupes principaux III à V et les mélanges de ces cations, de préférence parmi 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+} et les mélanges de ces cations.

D'autres oxydes de céramique qui sont particulièrement préférés contenaient des cations du type B choisis parmi le Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , les lanthanides et les mélanges de ces cations

Les aurivillites utilisées selon l'invention comportent typiquement l'élément structural (des de Bi_2O_2)²⁺($VO_{3,5}$ []_{0,5})²⁻ ou les éléments structurels liés, où [] est un vide de l'oxygène.

Une préférence particulière est donnée aux composites dont l'oxyde de céramique transportant l'oxygène ayant une structure de perovskite d'une structure comportant les éléments Ba, Sr, Fe, Zn et O ou les éléments Ba, Co, Fe, Zr et O, en particulier un oxyde de céramique ayant la composition $BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$ où la somme de x, y et z est de 0,1 à 0,5, x est la région de a*y, a et de 0,8 à 1,2 et δ est comme défini ci-dessus.

L'invention fournit également un procédé pour la production des composites décrits ci-dessus, qui comporte ce qui suit:

- i) la production d'une fibre creuse verte par extrusion d'une composition comportant un polymère et un céramique, en particulier un oxyde de céramique, ou un précurseur d'un céramique à travers un bec, préférentiellement un bec annulaire, de la manière connue per se ;
- ii) la production d'un composé vert d'une ou plusieurs des fibres creuses vertes produit dans l'étape i) par la formation de contacts entre les surface(s) extérieure de la fibre creuse verte(s), et
- iii) le traitement thermique du composé vert produit dans l'étape ii) afin d'éliminer le polymère, dans le cas de l'utilisation d'un précurseur d'un céramique dans l'étape i) de former le céramique et le contact entre les fibres céramiques creuses.

Dans un autre mode de réalisation, l'invention fournit un procédé pour produire le composé défini ci-dessus, qui comporte les mesures :

- i) production d'une fibre creuse verte par l'extrusion d'une composition comportant un polymère et un céramique, en particulier un oxyde céramique, ou d'un précurseur d'un céramique par un bec, de préférence un bec annulaire, d'une manière connue per se;
- ii) production d'un composite vert d'un ou plusieurs des fibres creuses vertes produites dans l'étape i) et au moins un

- élément de raccordement pour l'introduction ou la décharge des fluides au moins à une surface frontale des fibres creuses vertes, et
- iii) le traitement thermique du composé vert produit dans l'étape i) afin d'éliminer le polymère, et établir le contact entre les fibres céramiques creuses et au moins un élément de raccordement et également dans le cas de l'utilisation d'un précurseur de céramique dans l'étape i) pour former le céramique, en particulier l'oxyde céramique.

Le diamètre externe (D_e) et le diamètre interne (D_i) des fibres creuses produites selon l'invention peuvent varier dans une large gamme. Les exemples de D_e sont de 0,1 mm à 5 mm en particulier de 0,5 à 3 mm. Les exemples de D_i sont de 0,01 à 4,5 mm, en particulier de 0,4 à 2,8 mm.

Une préférence particulière est donnée à produire des fibres creuses sous forme de monofilaments dont la forme de section en travers est circulaire, ovale ou à n-côtés, avec n étant supérieur ou égal à 3.

Dans le cas de sections en travers non circulaires de fibre, le D_e est la dimension la plus grande de la section en travers externe et le D_i est la dimension la plus grande de la section en travers interne.

Des polymères connus per se pour la production des fibres céramique peuvent être utilisés pour produire les fibres creuses utilisées selon l'invention. Le polymère peut en principe être n'importe quel polymère qui peut être fritté de la fonte ou de la solution. Les exemples sont des polyesters, des polyamides, des polysulfones, des sulfures de polyarylene, des sulfones de polyéther et de la cellulose.

Pour produire les fibres creuses utilisées selon l'invention, il est possible d'utiliser les compositions céramiques connues per se pour la production de céramique qui ont une conductivité de l'oxygène, ou des précurseurs. Des exemples de compositions céramiques conduisant d'oxygène ont été mentionnés ci-dessus. Les précurseurs de ces compositions céramiques peuvent être, par exemple, des mélanges qui sont encore non cristallins ou partiellement cristallins pendant la formation et sont convertis en une structure cristalline désirée seulement pendant l'agglomération des formes.

Après l'extrusion de la composition de frittage par un bec de frittage, la fibre creuse verte est introduite dans un bain de précipitation ou un bain de refroidissement, de préférence dans un bain d'eau, et plus tard enroulée.

La vitesse de démarrage est habituellement de 1 à 100 m par minute, de préférence de 5 à 20 m/min.

Les fibres creuses vertes peuvent comporter non seulement des matériaux céramiques ou leurs précurseurs et des polymères mais également d'autres auxiliaires. Les exemples de ces derniers sont les stabilisateurs pour la glissade, par exemple l'alcool

polyvinylique, le polyéthylène glycol, les agents tensioactifs, l'acide éthylènediaminetetraacétique ou l'acide citrique, les additifs pour ajuster la viscosité de la glissade, par exemple le polyvinylpyrrolidone, ou les sels comme sources des cations pour doper le céramique.

Après la production des fibres creuses vertes, ceux-ci sont combinés de la manière décrite ci-dessus pour former des composés, i.e. combiné avec d'autres fibres creuses vertes et/ou avec des admissions et des sorties pour des fluides. Les entrées et les sorties peuvent être des corps formés composés de métaux, de céramique ou de précurseurs de céramique.

Les composés verts sont ensuite soumis à un traitement thermique. Ceci peut être effectué dans l'air ou dans une atmosphère protectrice de gaz. Le programme de température et les temps d'agglomération doivent être assortis au cas par cas. Les paramètres à fixer à cette fin sont connus aux personnes expérimentées en la matière. L'étape de traitement thermique mène à la densification du précurseur vert. D'abord, le polymère disparaît et, ensuite, les pores de la céramique résultante dans des conditions de traitement thermique convenablement sélectionnées pour donner des composés étanches au gaz.

Au lieu de combiner les composés verts avec des entrées et des sorties pour des fluides, le composé fini composé de fibres céramiques creuses peut être collé par adhésif sur des entrée et des sorties pour des fluides, par exemple en utilisant un adhésif céramique.

Les composés de l'invention peuvent être utilisés dans tous les domaines industriels. Ils sont de préférence utilisés dans les applications dans lesquelles des réactions d'oxydation sont effectuées dans des environnements chauds et/ou agressifs ou dans lesquels l'oxygène doit être séparé des mélanges de gaz.

L'invention prévoit l'utilisation des composés décrits pour isoler les mélanges de gaz contenant l'oxygène, en particulier l'air.

L'invention prévoit également l'utilisation des composés décrits ci-dessus pour effectuer des réactions d'oxydation, en particulier pour l'oxydation catalytique des composés organiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

Exemple 1 : production d'une fibre creuse verte

Une poudre céramique ayant la composition $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,8}O_{3-0}$ a été remuée avec de la polysulfone (UDEL P-3500, Solvay) et 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (> 99,0%, Merck) pour produire une glissade. Ceci a été plus tard homogénéisé dans un moulin à boule.

La composition de frittage obtenue de cette manière a été tournée par un bec à noyau creux ayant un diamètre externe (De) de 1,7 mm et un diamètre interne (Di) de 1,2 mm. Pour cette fin, la

composition de frittage a été introduite dans un récipient de pression et pressurisée avec de l'azote. Après que la chantepleur sur le récipient de pression ait été ouverte, la composition de frittage a été sortie et a été extrudée à travers le bec à noyau creux. Le brin de fibre verte a été passé à travers un bain d'eau de précipitation et plus tard séché.

Exemple 2: Production d'un composite composé de fibres creuses de céramique

Une pluralité de fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 1 étaient disposées parallèlement l'une à l'autre de manière à ce qu'elles soient en contact le long de leurs parois externes. Ce composé des fibres creuses vertes a été aggloméré tandis que suspendu dans un four.

L'agglomération a été effectuée selon le programme de température suivant :

- 96°C/h 500°C (rétention pendant 1 h)
- 120°C/h 1000°C
- 60°C/h 1300°C (rétention pendant 6 h)
- 120°C/h 800°C

Après l'agglomération, un composite cohésif de différentes fibres creuses a été obtenu. Les différentes fibres creuses ont eu une longueur de 30 à 35 cm et des diamètres D_e de 0,8 à 0,9 mm et D_i de 0,5 à 0,6 mm.

Les fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 2 ont eu une perméabilité sélective pour l'oxygène.

Exemple 3 : Production d'un autre composite composé de fibres céramiques creuses

Une pluralité de fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 1 ont été manuellement tressées et thermiquement traitées par la méthode décrite dans l'exemple 2.

Après l'agglomération, une tresse cohésive de différentes fibres creuses a été obtenue.

Les fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 3 ont eu une perméabilité sélective pour l'oxygène.

Exemple 4 : Production d'un autre composite composé de fibres céramiques creuses

Une pluralité de fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 1 ont été manuellement combinées entre eux sur la surface d'un moule sous forme de tige de manière à ce qu'elles forment un élément multicanal tubulaire dont les différents capillaires étaient des fibres creuses parallèles l'une à l'autre.

L'élément multicanal vert obtenu a été traité thermiquement par la méthode décrite dans l'exemple 2.

L'espace intérieur de l'élément multicanal était vide après l'agglomération et l'enlèvement du moule sous forme de tige. Un élément multicanal composé de fibres creuses parallèles qui ont été agglomérées ensemble et ont eu une perméabilité sélective pour l'oxygène a été obtenu.

Exemple 5: Production d'un autre composite composé de fibres céramiques creuses

Une pluralité de fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 1 ont été enroulées le long de la surface d'un moule sous forme de tige de manière à ce qu'elles aient formé un élément multicanal sous forme d'hélice dont les différents capillaires étaient en contact le long de l'hélice.

L'élément multicanal vert obtenu a été traité thermiquement par la méthode décrite dans l'exemple 2.

L'espace intérieur de l'élément multicanal était vide après l'agglomération et l'enlèvement du moule sous forme de tige. Un élément multicanal composé de fibres creuses qui ont été agglomérées ensemble et étaient parallèles l'une à l'autre sous une forme d'hélice et ont eu une perméabilité sélective pour l'oxygène a été obtenu.

Exemple 6 : Production d'un composite composé de fibres céramiques creuses avec des éléments de raccordement pour l'introduction et la libération des gaz

Une pluralité de fibres creuses produites comme décrit dans l'exemple 1 ont été manuellement combinées entre eux de manière à ce qu'elles forment un élément multicanal dont les différents capillaires étaient des fibres creuses disposées en parallèle l'une à l'autre. L'espace intérieur de l'élément multicanal était, une fois vu dans sa section transversale, complètement remplie de fibres creuses.

Des éléments de raccordement métalliques pour l'introduction et la libération des gaz ont été attachés aux deux surfaces frontales de l'élément multicanal vert.

L'élément multicanal vert obtenu a été traité thermiquement par la méthode décrite dans l'exemple 2.

Après l'agglomération, un élément multicanal composé de fibres creuses parallèles qui ont été agglomérées ensemble et ont eu une perméabilité sélective pour l'oxygène a été obtenu. Cet élément multicanal a été relié fermement par l'agglomération aux éléments métalliques de raccordement aux deux surfaces frontales.

Exemple 7 : Production d'un composite composé de fibres en céramique creuses avec des éléments de raccordement pour l'introduction et la libération des gaz

L'exemple 6 a été répété avec la modification qu'aucun élément métallique de raccordement pour l'introduction et la libération des

29284B1

gaz n'a été attaché à l'élément multicanal vert. Après l'agglomération de l'élément multicanal céramique, deux éléments de raccordement ont été joints aux deux surfaces frontales des fibres céramiques creuses à l'aide d'un adhésif en céramique. Ce composé a été plus tard chauffé à 100°C pour donner un élément multicanal qui a eu les éléments métalliques de raccordement attachés à ses deux surfaces frontales.

1. Composite comportant au moins une fibre creuse d'un matériau céramique transportant l'oxygène, qui est un matériau céramique conduisant des anions et des électrons de l'oxygène ou une combinaison du matériau céramique qui conduit des anions de l'oxygène et un matériau céramique ou non céramique conduisant des électrons, avec la surface externe de la fibre creuse étant en contact avec la surface externe d'une même fibre creuse ou d'une fibre creuse différente transportant de l'oxygène d'un matériau céramique et les points de contact joint par l'agglomération.
2. Composite comportant au moins une fibre creuse du matériau céramique transportant de l'oxygène qui est un matériau céramique conduisant des anions et des électrons de l'oxygène ou une combinaison d'un matériau céramique conduisant les anions de l'oxygène et le matériau céramique ou non céramique conduisant des électrons, avec un ou deux éléments de raccordement pour l'introduction ou la décharge des fluides étant fournis au moins à une surface frontale, de préférence les deux surfaces frontales, des fibres creuses.
3. Composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte une pluralité des fibres creuses qui ont été tressées ou tordues ensemble.
4. Le composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux fibres creuses qui se composent d'un matériau céramique transportant de l'oxygène et sont parallèles l'une à l'autre et dont les parois externes sont en contact le long au moins d'une partie de leur longueur
5. Le composite selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comporte une pluralité de fibres creuses parallèles ou des tubes qui sont arrangés sous forme d'élément multicanal tubulaire et dont les parois externes sont en contact le long au moins d'une partie de leur longueur.
6. Composite selon la revendication 5, caractérisé en ce que les fibres creuses ou les tubes forment la paroi externe d'un élément multicanal tubulaire dont l'espace intérieur est creux ou comporte un matériau de renforcement sous forme de tige.
7. Le composé selon la revendication 6, caractérisée en ce que les fibres creuses ou les tubes sont parallèles le long de l'intérieur d'un tube composé de matériau étanche au gaz ou poreux.
8. Le composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'espace intérieur creux de l'élément multicanal tubulaire comporte un catalyseur d'oxydation.
9. Le composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte une ou plusieurs fibres creuses qui sont tissées, tricotées sous forme de boucle ou dessinées sous forme de boucle tricotées entre elles.

10. Le composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau céramique transportant de l'oxygène est un oxyde de céramique.

11. Le composite selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'oxyde de céramique a une structure de perovskite ou une structure de millérite brune ou une structure d'aurivillite.

12. Composite selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'oxyde de céramique a une de structure de perovskite $ABO_{3-\delta}$, où A est un cation bivalent et B est un cation trivalent ou haut-valent, que le rayon ionique de A est plus grand que le rayon ionique de B et δ est de 0,01 à 0,9, de préférence de 0,01 à 0,5 afin de rendre le matériau neutre électriquement et le A et/ou le B peut être introduit comme mélanges de différents cations.

13. Composite selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'oxyde de céramiques a une structure de millérite brune $A_2B_2O_{5-\delta}$, où A est un cation bivalent et B est un cation trivalent ou haut-valent, que le rayon ionique de A est plus grand que le rayon ionique de B et δ est de 0,01 à 0,9, de préférence de 0,01 à 0,5 afin de rendre le matériau neutre électriquement et A et/ou B peuvent être introduits comme mélanges de différents cations.

14. Le composé selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que les cations de type A sont sélectionnés parmi des cations du groupe principal II, du groupe transitoire I, du groupe transitoire II, du groupe de lanthanide et des mélanges de ces cations, de préférence parmi Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et lanthanides.

15. Composite selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que les cations du type nu sélectionné parmi des cations des groupes IIIB à VIIIIB du Tableau périodique et du groupe de lanthanide, les métaux du groupe principal V et les mélanges de ces cations, de préférence parmi 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+} et les mélanges de ces cations.

16. Le composé selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'oxyde de céramique transportant l'oxygène ayant une structure de perovskite comporte les éléments Ba, Sr, Fe, Zn et O ou le les éléments Ba, Co, Fe, Zr et O, en particulier un oxyde de céramique ayant la composition $BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$ où la somme de x, y et z est 1, z est de 0,1 à 0,5, x est dans la région de a^*y , a est de 0,8 à 1,2 et δ est comme défini dans la revendication 12.

17. Procédé pour produire le composite selon la revendication 1, qui comporte les mesures :

- i) production d'une fibre creuse verte par l'extrusion d'une composition comportant un polymère et un céramique, en particulier un oxyde de céramique, ou un précurseur d'un céramique par un bec, de préférence un bec annulaire, d'une manière connue per se ;

- ii) production d'un composite vert d'une ou plusieurs des fibres creuses vertes produites dans l'étape i) par la formation de contacts entre la surface(s) externe de la fibre(s) creuse verte, et
- iii) le traitement thermique du composite vert produit dans l'étape ii) afin d'éliminer le polymère, dans le cas de l'utilisation d'un précurseur d'un céramique dans l'étape i) pour former le céramique et établir le contact entre les fibres céramiques creuses.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'extrusion est effectuée selon le procédé de frittage à sec, le procédé de frittage liquide ou le procédé de frittage à chaud.

19. Le procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la production du composé est effectuée en tressant, la torsion, le tissage, le tricotage, le tricotage en boucle, tricotage de dessin en boucle du fibre(s) creux vert ou en étendant les fibres creuses vertes parallèlement l'une à l'autre.

20. Le procédé selon la revendication 19, caractérisée en ce que les fibres creuses vertes sont arrangées autour d'un élément de renforcement sous forme de tige ou autour d'un tube

21. Le procédé selon la revendication 17, caractérisée en ce que le traitement thermique du composite vert produit dans l'étape ii) est effectué à des températures situées entre 900 et 1600°C.

22. Le procédé selon la revendication 17, caractérisée en ce que le composé produit dans l'étape iii) est joint à, de préférence collé par adhésif sur, au moins un élément de connexion pour l'introduction ou la libération des fluides au moins à une surface frontale de la fibre creuse.

23. Procédé pour produire le composite selon la revendication 2, qui comporte les opérations de :

- i) production d'une fibre creuse verte par l'extrusion d'une composition comportant un polymère et un céramique, en particulier un oxyde de céramique, ou un précurseur d'un céramique par un bec, de préférence un bec annulaire, d'une manière connue per se.
- ii) production d'un composite vert d'une ou plusieurs des fibres creuses vertes produit dans l'étape i) et au moins un élément de connexion pour l'introduction ou la libération des fluides au moins à une surface frontale des fibres creuses vertes, et
- iii) traitement thermique du composite vert produit dans l'étape iv) afin d'éliminer le polymère, et établir le contact entre les fibres céramiques creuses et l'au moins un élément de connexion et également dans le cas de l'utilisation d'un précurseur de céramique dans l'étape i) pour former le céramique, en particulier l'oxyde de céramique.

24. Utilisation du composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour isoler l'oxygène des mélanges de gaz contenant l'oxygène, en particulier l'air.

25. Utilisation du composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la mise en oeuvre de réactions d'oxydation, en particulier pour l'oxydation catalytique des composés organiques.