

**Título:** Desarrollo de recubrimientos electrocatalíticos y evaluación termo-fluidodinámico para reactores de membrana avanzados de alta temperatura

**Autor:** David Catalán Martínez

**Director:** Jose Manuel Serra Alfaro

En la presente tesis se han desarrollados estudios sobre reactores de membrana de alta temperatura. Entre estos se puede diferenciar entre un trabajo experimental y un trabajo de simulación.

En el bloque experimental se han desarrollado electrodos basados en cobre para reactores de membrana electroquímicos tubulares de alta temperatura basados en electrolitos protónicos. Para depositar estos electrodos sobre los tubos se han desarrollado diferentes. Se ha optimizado el método dip-coating para depositar un cermet basado en cobre utilizando la misma cerámica que el electrolito de los soportes tubulares. Las condiciones con las que se llevó a cabo el proceso de dip-coating provocan disminuciones de varios ordenes de magnitud en la resistencia de polarización del electrodo final. Se trata de un método que es muy sensible a posibles defectos en electrolito, como pequeñas grietas o poros, ya que el cobre del electrodo depositado se introduce por estos defectos reaccionando con el níquel del electrodo interno. Asimismo, se ha empleado el método de sputtering para depositar cobre metálico sobre soportes tubulares electroquímicos. Aumentar la temperatura de deposición genera mejores fijaciones electrodo-electrolito. Las celdas con el cobre depositado a alta temperatura mostraron resistencias de polarización inferiores a  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

En el bloque de simulaciones mediante métodos de elementos finitos se han desarrollado diferentes modelos para la caracterización de los fenómenos que tienen lugar en reactores de membrana de alta temperatura. Se ha estudiado: (i) la permeación de oxígeno a través de una membrana de conducción iónica-electrónica mixta; (ii) la electrólisis del agua utilizando celdas basadas en conductores protónicos de alta temperatura; (iii) la integración de una celda protónica para la extracción de hidrógeno en un reformador de metano; (iv) la integración de una celda de conductividad co-iónica en la deshidroaromatización de metano en un reactor de lecho catalítico.

El modelo de permeación de oxígeno a través de una membrana de conductividad mixta se ajustó a datos experimentales. El modelo ajustado ha permitido caracterizar la importancia del efecto dilutivo y de arrastre sobre el transporte de oxígeno a través de la membrana. Se ha observado que, aunque el efecto de arrastre tenga menor importancia que el dilutivo, su efecto es importante ya que previene la formación de concentraciones de polarización.

El estudio de electrolizadores que utilizan conductores protónicos sólidos de alta temperatura ha permitido estudiar el efecto del escalado en este proceso y evaluar la eficiencia en el almacenamiento de energía.

El modelo de un reactor de membrana electroquímico basado en conductores protónicos integrado en un reformador de metano ha permitido comprobar que la demanda térmica del proceso se cubre por el efecto Joule y la electrocompresión del hidrógeno. Se ha comprobado como el coarsening observado en las partículas de níquel no limita la extracción de hidrógeno para la celda estudiada.

Un último modelo fue construido para estudiar un reactor de membrana para el proceso de deshidrogenación de metano utilizando una celda co-iónica. El modelo fue validado utilizando datos experimentales. Se utilizó el modelo validado para realizar estudios para analizar posibles limitaciones del proceso. Finalmente, se ha comprobado que el desplazamiento del equilibrio de reacción mediante la extracción de hidrógeno se frena debido a limitaciones cinéticas.