

# Desarrollo de sistemas catalíticos e intensificación de procesos para la producción de hidrógeno comprimido y productos de interés

Tesis presentada por Álvaro Represa Bullido,  
para optar al grado de doctor

Valencia,  
mayo de 2021

Directores:  
Prof. José Manuel Serra Alfaro  
Dr. Julio García Fayos



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

## Índice

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.    | Resumen / Summary / Resum .....   | 1  |
| 1.1   | Resumen.....  | 1  |
| 1.2   | Summary.....  | 4  |
| 1.3   | Resum.....  | 7  |
| 2.    | Introducción .....  | 10 |
| 2.1   | La economía del hidrógeno .....   | 10 |
| 2.1.1 | El hidrógeno como recurso energético.....                                   | 12 |
| 2.1.2 | Tecnologías para la producción de hidrógeno renovable .....                 | 15 |
| 2.2   | Reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno .....                | 19 |
| 2.2.1 | Reformado con vapor .....   | 19 |
| 2.2.2 | Oxidación parcial .....   | 23 |
| 2.2.3 | Reformado autotérmico .....   | 26 |
| 2.2.4 | Catalizadores para procesos de reformado de etanol .....                    | 26 |
| 2.2.5 | Evaluación termodinámica de la producción de hidrógeno a partir de etanol   | 28 |
| 2.3   | Intensificación de procesos – reactores de membrana .....                   | 29 |
| 2.3.1 | Reactores de membrana con membranas cerámicas de transporte de oxígeno..... | 31 |
| 2.4   | Procesos a alta presión para la producción de hidrógeno .....               | 42 |
| 2.4.1 | Procesos con fluidos supercríticos .....                                    | 43 |
| 2.4.2 | Producción de hidrógeno a presión mediante reactores de membrana            | 45 |
| 2.5   | Referencias.....  | 50 |

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.    | Objetivos de la tesis .....  | 64 |
| 4.    | Metodología experimental .....   | 65 |
| 4.1   | Preparación de materiales .....  | 65 |
| 4.1.1 | Catalizadores .....  | 65 |
| 4.1.2 | Impregnación de soportes .....   | 67 |
| 4.1.3 | Membranas tubulares de BSCF .....  | 68 |
| 4.2   | Caracterización de materiales .....  | 70 |
| 4.2.1 | Microscopía electrónica de barrido .....   | 70 |
| 4.2.2 | Difracción de Rayos-X .....  | 72 |
| 4.2.3 | Adsorción de nitrógeno .....   | 73 |
| 4.2.4 | Análisis termogravimétrico (TGA) .....   | 74 |
| 4.2.5 | Análisis elemental .....   | 75 |
| 4.3   | Reformado autotérmico de etanol .....  | 75 |
| 4.3.1 | Instalación experimental .....   | 75 |
| 4.3.2 | Sistemas de análisis y registro de datos .....   | 78 |
| 4.3.3 | Cálculos para los resultados de la reacción .....                                      | 79 |
| 4.4   | Permeación de O <sub>2</sub> y reacciones con membranas cerámicas .....                | 81 |
| 4.4.1 | Medidas de membranas de BSCF en la unidad de ATR .....                                 | 81 |
| 4.4.2 | Medidas de membranas de BSCF con recubrimientos aplicados por <i>dip-coating</i> ..... | 84 |
| 4.4.3 | Determinación de parámetros de la reacción .....                                       | 88 |
| 4.5   | Referencias .....  | 90 |
| 5.    | Catalizadores para el reformado autotérmico de etanol a presión .....                  | 92 |
| 5.1   | Introducción .....   | 92 |

---

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.2   | Diseño y ensamblaje del sistema de reacción de reformado autotérmico de etanol .....                    | 94  |
| 5.2.1 | Especificaciones técnicas.....  | 94  |
| 5.2.2 | Diseño, fabricación y ensamblaje del sistema de reacción.....   | 95  |
| 5.3   | Puesta en marcha y mejoras técnicas en la instalación.....  | 99  |
| 5.3.1 | Pruebas de prendido .....   | 99  |
| 5.3.2 | Mejoras en el aislamiento del reactor.....  | 101 |
| 5.4   | Identificación y evaluación de catalizadores para el proceso de reformado autotérmico de etanol .....   | 105 |
| 5.4.1 | Catalizadores evaluados .....   | 105 |
| 5.4.2 | Condiciones de los ensayos.....   | 105 |
| 5.5   | Referencias.....  | 109 |
| 6.    | Optimización y escalado industrial de catalizadores de Co para el reformado autotérmico de etanol ..... | 111 |
| 6.1   | Introducción .....  | 111 |
| 6.2   | Condiciones de los ensayos.....   | 112 |
| 6.3   | Referencias.....  | 116 |
| 7.    | Reactores de membrana con membranas de transporte de oxígeno.....                                       | 118 |
| 7.1   | Introducción .....  | 118 |
| 7.2   | Membranas tubulares .....   | 120 |
| 7.3   | Pruebas de capilares de BSCF en la unidad de reformado autotérmico                                      | 122 |
| 7.3.1 | Pruebas de permeación de oxígeno.....   | 122 |
| 7.3.2 | Pruebas de estabilidad en corrientes húmedas .....  | 124 |
| 7.4   | Capas catalíticas y protectoras aplicadas mediante <i>dip-coating</i> .....                             | 129 |

---

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 7.4.1 | Compatibilidad y reactividad de los materiales empleados en las capas aplicadas .....                        | 131 |
| 7.4.2 | Análisis de la microestructura de las membranas tras la aplicación de las capas por <i>dip coating</i> ..... | 134 |
| 7.5   | Permeación de oxígeno de las membranas de BSCF con capas porosas   | 140 |
| 7.6   | Aplicación de las membranas en reacciones químicas de conversión de CH <sub>4</sub>                          | 147 |
| 7.6.1 | Estabilidad de las membranas en las condiciones de reacción .....  | 157 |
| 7.6.2 | Análisis de la microestructura tras las pruebas de reacción .....  | 159 |
| 7.7   | Resumen.....   | 169 |
| 7.8   | Referencias.....   | 171 |
| 8.    | Diseño de reactores para la producción de hidrógeno en procesos a alta presión .....                         | 179 |
| 8.1   | Introducción .....   | 179 |
| 8.2   | Objetivos y finalidad de los dispositivos .....  | 180 |
| 8.3   | Unidad de reacción de alta presión de agua supercrítica .....  | 181 |
| 8.3.1 | Condiciones de diseño .....  | 181 |
| 8.3.2 | Sistema de alimentación y pretratamiento .....   | 183 |
| 8.3.3 | Sistema de reactor.....  | 183 |
| 8.3.4 | Sistema analítico y recogida de muestras .....   | 184 |
| 8.3.5 | Sistema de control y elementos de seguridad.....   | 185 |
| 8.4   | Unidad de reactor de membrana de alta presión .....  | 187 |
| 8.4.1 | Sistema de alimentación de alta presión.....   | 188 |
| 8.4.2 | Reactor de membrana de alta presión .....  | 191 |

---

|       |  |            |
|-------|--|------------|
| 8.4.3 | Sistemas de análisis químico y electroquímico .....  | 194        |
| 8.5   | Puesta a punto de la unidad RMAP .....   | 194        |
| 8.5.1 | Ensayos preliminares .....   | 194        |
| 8.6   | Resumen.....   | 199        |
| 8.7   | Referencias.....   | 200        |
| 9.    | Conclusiones generales .....   | 202        |
| 9.1   | Desarrollo y optimización de catalizadores para la producción de hidrógeno en la reacción de reformado autotérmico de etanol .....         | 203        |
| 9.2   | Estudio de membranas de permeación de oxígeno para su aplicación en distintos procesos de interés y su uso en reactores de membrana. ....  | 203        |
| 9.3   | Diseño y construcción de sistemas de reacción para la operación en condiciones de alta presión en procesos de producción de hidrógeno..... | 205        |
| 10.   | Reconocimientos .....  | 206        |
| 11.   | Contribuciones científicas.....  | 207        |
| 11.1  | Participaciones en congresos.....  | 207        |
| 12.   | Listado de abreviaturas .....  | 208        |
| 13.   | Listados de figuras y tablas .....   | 209        |
| 13.1  | Listado de figuras .....   | 209        |
| 13.2  | Listado de tablas.....   | 215        |
|       | <b>Agradecimientos .....</b>   | <b>217</b> |

# 1. Resumen / Summary / Resum

## 1.1 Resumen

La presente tesis doctoral se enmarca en el ámbito de la producción de hidrógeno renovable, así como en el estudio de metodologías de intensificación de procesos que permiten su integración en procesos de producción de hidrógeno mediante reactores de membrana y reactores que operan en condiciones de alta presión.

Para la producción de hidrógeno renovable, se estudió en detalle el proceso de reformado autotérmico (ATR) de bioetanol. Se diseñó y construyó un sistema de reacción de escala de laboratorio, que se operó bajo las condiciones reales de operación de un reformador industrial, operándose en un reactor adiabático, y a una presión de entre 20 – 28 bar g. Con ello, los resultados obtenidos resultarán de utilidad para los cálculos de ingeniería de una planta piloto de ATR.

En una primera etapa, se realizó la evaluación de distintos catalizadores comerciales para el ATR de etanol, basados en metales nobles como Pt-Pd-La o Rh, y de varios catalizadores de Co, con distintos soportes. El catalizador más adecuado para el proceso fue el basado en Co, que produjo el mayor rendimiento a hidrógeno de 2.9 mol H<sub>2</sub> / mol etanol y una conversión total, operando a una temperatura de entre 650 – 750°C en el régimen autotérmico, mientras que el catalizador basado en Rh rindió una cantidad menor de hidrógeno, de 1.5 mol H<sub>2</sub> / mol etanol, con una conversión del 98%, operando además a mayor temperatura, entre 670 – 780°C, y el catalizador de Pt-Pd-La no rindió buenos resultados en régimen autotérmico, produciendo solo 0.6 mol H<sub>2</sub> / mol etanol, con una conversión del 87%, con una temperatura por debajo de los 680°C debida a la baja actividad del catalizador para el ATR.

A continuación, se probaron distintas variaciones sobre el catalizador de Co, añadiendo dopantes a la fase activa y al soporte. Se seleccionaron los catalizadores con mejores resultados: que se probaron durante más de 100 h manteniendo su rendimiento.

Una vez seleccionados los catalizadores de Co con mejores resultados, se llevó a cabo una nueva serie de pruebas de ATR para la evaluación de este tipo de catalizadores producidos a escala industrial. Para estas pruebas, se encargó la fabricación de los catalizadores mediante un proceso de escalado industrial, con el fin de probar los catalizadores que se usarán en el proceso de aplicación real, y no los preparados a escala de laboratorio. En estas pruebas, se estudiaron los efectos de las condiciones de operación sobre el proceso, siendo el parámetro de mayor relevancia la relación O/C empleada. Estos catalizadores permitieron la operación a menores relaciones O/C, aunque en estas condiciones se observó la formación de productos secundarios que disminuyeron el rendimiento a la reacción, principalmente hidrocarburos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>. La adición de distintos dopantes sobre la fase activa de Co permitió evaluar el efecto de estos dopantes sobre el rendimiento a hidrógeno, la conversión, y la selectividad a los distintos productos. El mejor de los catalizadores desarrollados mejoró el rendimiento y disminuyó la producción de hidrocarburos en estas condiciones, alcanzándose un rendimiento de hasta 3.1 mol H<sub>2</sub> / mol etanol. Este catalizador fue finalmente evaluado durante 200 horas, manteniendo su estabilidad en todo el periodo, quedando demostrada su validez para su aplicación en un reformador de etanol para la producción de hidrógeno.

En otro apartado, se estudió la utilización de membranas de transporte de oxígeno como elemento distribuidor de oxígeno en reactores de membrana, siendo el objetivo original su utilización en el sistema de reacción de ATR de etanol, permitiendo alimentar al reactor oxígeno de alta pureza producido *in-situ*. Se probaron membranas capilares de BSCF (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>), que se adaptaron al sistema de reacción de ATR. En el sistema de reacción de ATR, las membranas mostraron una permeación acorde a los valores habituales para este material, usando Ar como gas de arrastre. Asimismo, se utilizó el sistema para probar el comportamiento de las membranas de BSCF en una atmósfera con vapor, en la que la permeación alcanzada disminuyó en presencia de vapor. No se pudo evaluar la utilización de estas membranas en una atmósfera de etanol y agua, similar a la de la reacción de ATR, ya que la membrana usada en esta prueba se rompió al iniciarse este experimento. Igualmente, la utilización de estas

membranas en la reacción de ATR requeriría de un escalado correcto del reactor, pues el flujo de oxígeno aportado por la membrana sería bajo respecto a las necesidades de oxígeno de la reacción de ATR.

Seguidamente, se probaron los efectos de la aplicación de distintas capas protectoras porosas sobre los capilares de BSCF, con el objetivo de mejorar su estabilidad química en ambientes con presencia de vapor o  $\text{CO}_2$ . Mediante la técnica de *dip-coating* se aplicaron capas porosas de BSCF, CTO-CMO ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ) y CTO. Se estudiaron los efectos de estas capas sobre la permeación de las membranas usando Ar como gas de arrastre, que aumentó por la mejora en el área superficial de intercambio y de las reacciones superficiales, alcanzándose los valores de permeación de entre  $3 - 3.6 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  para las membranas recubiertas, frente a los  $2.4 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  para la membrana sin recubrimiento. Adicionalmente, estas mismas membranas se probaron en una configuración de reactor de membrana, en reacción con  $\text{CH}_4$ . La aplicación de estas capas porosas aportó efectos catalíticos y protectores respecto a la membrana sin tratamiento superficial. Las capas superficiales de CTO y CTO-CMO aumentaron la permeación de oxígeno y la conversión de  $\text{CH}_4$ , que alcanzó valores del 100% para estos materiales y además, resultaron estables en las condiciones de reacción, mientras que las membranas con capa de BSCF y sin recubrimiento tuvieron conversiones más bajas (50% para la membrana sin recubrimiento y 75% para la membrana con recubrimiento de BSCF) y su estructura quedó degradada por la atmósfera de la reacción.

Finalmente, se llevó a cabo el diseño y construcción de un sistema de reacción de alta presión, para la realización de experimentos a presiones de hasta 300 bar g, que servirían para estudio de procesos de producción de hidrógeno a alta presión. En esta unidad, se podrán llevar a cabo investigaciones sobre reacciones de producción de hidrógeno a partir de biomasa en agua supercrítica. Adicionalmente, se diseñó un reactor de membrana para el sistema de alta presión, que permitirá el trabajo con membranas tubulares de permeación de gases en condiciones de alta severidad, con potencial aplicación en la producción de hidrógeno a partir de reacciones de reformado con una alta eficiencia.

## 1.2 Summary

This doctoral thesis explores the field of renewable hydrogen production, as well as the study of process intensification methodologies that allow its integration into hydrogen production processes through membrane reactors and reactors that operate under high pressure conditions.

For the production of renewable hydrogen, the autothermal reforming of bioethanol (ATR) process was studied in detail. A laboratory scale reaction system was built and operated under realistic process conditions of an industrial reformer, operating in an adiabatic reactor, and at a pressure of between 20 - 28 bar g. With this, the results obtained will be useful for the engineering calculations of an ATR pilot plant.

First, the screening of different commercial catalysts for bioethanol ATR, based on noble metals such as Pt-Pd-La or Rh, and of various Co catalysts, with different supports, was carried out. The most suitable catalyst for the process was the one based on Co / MO, which produced the highest hydrogen yield of 2.9 mol H<sub>2</sub> / mol ethanol and a total conversion, operating at a temperature between 650 - 750°C in the autothermal regime, while the Rh-based catalyst yielded a lower amount of hydrogen, 1.5 mol H<sub>2</sub> / mol ethanol, with a conversion of 98%, also operating at a higher temperature, between 670 - 780°C, and the Pt-Pd-La catalyst did not yield good results in autothermal regime, producing only 0.6 mol H<sub>2</sub> / mol ethanol, with a conversion of 87%, with a temperature below 680°C due to the low activity of the catalyst for the ATR.

Afterwards, different variations on the Co / MO catalyst were tested, adding different dopants to the active phase and to the support. The catalysts with the best results were selected and tested for more than 100 h maintaining their performance.

Once the Co catalysts with the best performance were selected, a new series of ATR tests was carried out to evaluate this type of catalysts produced on an industrial scale. For these tests, the catalysts were manufactured by an external provider using an industrial scale-up process, in order to test the catalysts that will be used in the actual application process, and not those prepared on a laboratory

scale. In these tests, the effects of operating conditions on the process were studied, the most relevant parameter being the O / C ratio used. These catalysts allowed the operation at lower O / C ratios, although under these conditions the formation of secondary products that decreased the reaction yield, mainly C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> hydrocarbons, was observed. The addition of different dopants on the active phase of Co allowed to evaluate the effect of these dopants on the hydrogen yield, the conversion, and the selectivity to the different products. The best of the developed catalysts improved the performance and decreased the production of hydrocarbons under these conditions, reaching a yield of up to 3.1 mol H<sub>2</sub> / mol ethanol. This catalyst was finally evaluated for 200 hours, maintaining its stability throughout the period, demonstrating its validity for its application in an ethanol reformer for the production of hydrogen.

In another section, the use of oxygen transport membranes as an oxygen distributor element in membrane reactors was studied, the original objective being its use in the ethanol ATR reaction system, allowing the reactor to be fed high-purity oxygen produced in -if you. Capillary membranes of BSCF (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>), which were adapted to the ATR reaction system, were tested. In the ATR reaction system, the membranes showed a permeation according to the usual values for this material, using Ar as stripping gas. Likewise, the system was used to test the behavior of the BSCF membranes in an atmosphere with steam, in which the permeation achieved decreased in the presence of steam. The use of these membranes in an atmosphere of ethanol and water, similar to that of the ATR reaction, could not be evaluated, since the membrane used in this test was broken at the beginning of this experiment. Likewise, the use of these membranes in the ATR reaction would require a correct scaling of the reactor, since the oxygen flow provided by the membrane would be low compared to the oxygen needs of the ATR reaction. Next, the effects of the application of different porous protective layers on the BSCF capillaries were tested, with the aim of improving their chemical stability in environments with the presence of steam or CO<sub>2</sub>. By means of the dip-coating technique, porous layers of BSCF, CTO-CMO (Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>- MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and CTO were applied. The effects of these layers on the permeation of the membranes were studied using Ar as entrainment gas, which increased due to the improvement

in the surface area of exchange and surface reactions, reaching permeation values of between 3 - 3.6 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> for the coated membranes, compared to 2.4 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> for the uncoated membrane. Additionally, these same membranes were tested in a membrane reactor configuration, in reaction with CH<sub>4</sub>. The application of these porous layers provided catalytic and protective effects with respect to the membrane without surface treatment. The surface layers of CTO and CTO-CMO increased the oxygen permeation and the conversion of CH<sub>4</sub>, which reached values of 100% for these materials and, in addition, were stable under the reaction conditions, while the membranes with a layer of BSCF and without coating had lower conversions (50% for the uncoated membrane and 75% for the BSCF coated membrane) and their structure was degraded by the reaction atmosphere.

Finally, the design and construction of a high pressure reaction system was carried out, to carry out experiments at pressures of up to 300 bar g, which would serve to study high pressure hydrogen production processes. In this unit, research on hydrogen production reactions from biomass in supercritical water can be carried out. Additionally, a membrane reactor was designed for the high pressure system, which will allow work with tubular gas permeation membranes under conditions of high severity, with potential application in the production of hydrogen from reforming reactions with high efficiency.

### 1.3 Resum

La present tesi doctoral s'emmarca en l'àmbit de la producció d'hidrogen renovable, així com en l'estudi de metodologies d'intensificació de processos que permeten la seua integració en processos de producció d'hidrogen mitjançant reactors de membrana i reactors que operen en condicions d'alta pressió.

Per a la producció d'hidrogen renovable, es va estudiar detalladament el procés de reformat autotèrmic (ATR) de bioetanol. Es va dissenyar i va construir un sistema de reacció d'escala de laboratori, que es va operar sota les condicions reals d'operació d'un reformador industrial, operant-se en un reactor adiabàtic, i a una pressió d'entre 20 – 28 bar g. Amb això, els resultats obtinguts resultaran d'utilitat per als càlculs d'enginyeria d'una planta pilot de ATR.

En una primera etapa, es va realitzar l'avaluació de diferents catalitzadors comercials per al ATR d'etanol, basats en metalls nobles com Pt-Pd-L'o Rh, i de diversos catalitzadors de Co, amb diferents suports. El catalitzador més adequat per al procés va ser el basat en Co, que va produir el major rendiment a hidrogen de 2.9 mol H<sub>2</sub> / mol etanol i una conversió total, operant a una temperatura d'entre 650 – 750 °C en el règim autotèrmic, mentre que el catalitzador basat en Rh va rendir una quantitat menor d'hidrogen, d'1.5 mol H<sub>2</sub> / mol etanol, amb una conversió del 98%, operant a més a major temperatura, entre 670 – 780 °C, i el catalitzador de Pt-Pd-La no va rendir bons resultats en règim autotèrmic, produint només 0.6 mol H<sub>2</sub> / mol etanol, amb una conversió del 87%, amb una temperatura per davall dels 680 °C deguda a la baixa activitat del catalitzador per al ATR.

A continuació, es van provar diferents variacions sobre el catalitzador de Co, afegint dopants a la fase activa i al suport. Es van seleccionar els catalitzadors amb millors resultats: que es van provar durant més de 100 h mantenint el seu rendiment.

Una vegada seleccionats els catalitzadors de Co amb millors resultats, es va dur a terme una nova sèrie de proves de ATR per a l'avaluació d'aquesta mena de catalitzadors produïts a escala industrial. Per a aquestes proves, es va encarregar la fabricació dels catalitzadors mitjançant un procés d'escalat industrial, amb la

finalitat de provar els catalitzadors que s'usaran en el procés d'aplicació real, i no els preparats a escala de laboratori. En aquestes proves, es van estudiar els efectes de les condicions d'operació sobre el procés, sent el paràmetre de major rellevància la relació O/C empleada. Aquests catalitzadors van permetre l'operació a menors relacions O/C, encara que en aquestes condicions es va observar la formació de productes secundaris que van disminuir el rendiment a la reacció, principalment hidrocarburs C2 i C3. L'addició de diferents dopants sobre la fase activa de \*Co va permetre avaluar l'efecte d'aquests dopants sobre el rendiment a hidrogen, la conversió, i la selectivitat als diferents productes. El millor dels catalitzadors desenvolupats va millorar el rendiment i va disminuir la producció d'hidrocarburs en aquestes condicions, aconseguint-se un rendiment de fins a 3.1 mol H<sub>2</sub> / mol etanol. Aquest catalitzador va ser finalment avaluat durant 200 hores, mantenint la seua estabilitat en tot el període, quedant demostrada la seua validesa per a la seua aplicació en un reformador d'etanol per a la producció d'hidrogen.

En un altre apartat, es va estudiar la utilització de membranes de transport d'oxigen com a element distribuïdor d'oxigen en reactors de membrana, sent l'objectiu original la seua utilització en el sistema de reacció de ATR d'etanol, permetent alimentar al reactor oxigen d'alta puresa produït in-situ. Es van provar membranes capil·lars de BSCF (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>), que es van adaptar al sistema de reacció de ATR. En el sistema de reacció de ATR, les membranes van mostrar una permeació concorde als valors habituals per a aquest material, usant Ar com a gas d'arrossegament. Així mateix, es va utilitzar el sistema per a provar el comportament de les membranes de BSCF en una atmosfera amb vapor, en la qual la permeació aconseguida va disminuir en presència de vapor. No es va poder avaluar la utilització d'aquestes membranes en una atmosfera d'etanol i aigua, similar a la de la reacció de ATR, ja que la membrana usada en aquesta prova es va trencar en iniciar-se aquest experiment. Igualment, la utilització d'aquestes membranes en la reacció de ATR requeriria d'un escalat correcte del reactor, perquè el flux d'oxigen aportat per la membrana seria baix respecte a les necessitats d'oxigen de la reacció de ATR.

Seguidament, es van provar els efectes de l'aplicació de diferents capes protectores poroses sobre els capil·lars de BSCF, amb l'objectiu de millorar la seua estabilitat química en ambients amb presència de vapor o  $\text{CO}_2$ . Mitjançant la tècnica de dip-coating es van aplicar capes poroses de BSCF, CTO-CMO ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ) i CTO. Es van estudiar els efectes d'aquestes capes sobre la permeació de les membranes usant Ar com a gas d'arrossegament, que va augmentar per la millora en l'àrea superficial d'intercanvi i de les reaccions superficials, aconseguint-se els valors de permeació d'entre  $3 - 3.6 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  per a les membranes recobertes, enfront dels  $2.4 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  per a la membrana sense recobriment. Addicionalment, aquestes mateixes membranes es van provar en una configuració de reactor de membrana, en reacció amb  $\text{CH}_4$ . L'aplicació d'aquestes capes poroses va aportar efectes catalítics i protectors respecte a la membrana sense tractament superficial. Les capes superficials de CTO i CTO-CMO van augmentar la permeació d'oxigen i la conversió de  $\text{CH}_4$ , que va aconseguir valors del 100% per a aquests materials, i a més, van resultar estables en les condicions de reacció, mentre que les membranes amb capa de BSCF i sense recobriment van tindre conversions més baixes (50% per a la membrana sense recobriment i 75% per a la membrana amb recobriment de BSCF) i la seua estructura va quedar degradada per l'atmosfera de la reacció.

Finalment, es va dur a terme el disseny i construcció d'un sistema de reacció d'alta pressió, per a la realització d'experiments a pressions de fins a 300 bar g, que serviren per a estudi de processos de producció d'hidrogen a alta pressió. En aquesta unitat, es podran dur a terme investigacions sobre reaccions de producció d'hidrogen a partir de biomassa en aigua supercrítica. Addicionalment, es va dissenyar un reactor de membrana per al sistema d'alta pressió, que permetrà el treball amb membranes tubulars de permeació de gasos en condicions d'alta severitat, amb potencial aplicació en la producció d'hidrogen a partir de reaccions de reformat amb una alta eficiència.

## 2. Introducción

### 2.1 La economía del hidrógeno

En la actualidad, el cambio del sistema energético prima el desarrollo e implementación de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles, debido al constante aumento de la demanda energética, que se estima crezca entre el 30 y el 50% hasta el año 2050 [1,2], y a la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> derivadas del uso de combustibles fósiles: en el marco abierto tras los acuerdos de París, cada vez más países se han ceñido o se plantean adaptarse al objetivo de reducir las emisiones netas de carbono a cero para el año 2050 [3,4]. En este contexto, la aparición de tecnologías que permiten la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables y su posterior utilización en la producción de energía ha dado lugar a que se considere un recurso estratégico como alternativa sostenible a los combustibles fósiles, implementándose directivas y normativas que promueven el desarrollo de las tecnologías energéticas relativas al hidrógeno renovable [5–7].

Hasta ahora, el uso de hidrógeno a nivel industrial se ha dedicado principalmente a la producción de amoníaco, al refinado de petróleo, y a la industria química para la producción de metanol, peróxido de hidrógeno y otros. Así, a nivel europeo, la demanda anual actual de hidrógeno se sitúa cerca de las 8.3 Mt (2018, [8]), de las cuales hasta el 80% se destinan a la producción de amoníaco y al refinado (Figura 2.1). A nivel mundial, la demanda anual de hidrógeno se sitúa por encima de las 70 Mt (2018, [9]) (Figura 2.2).

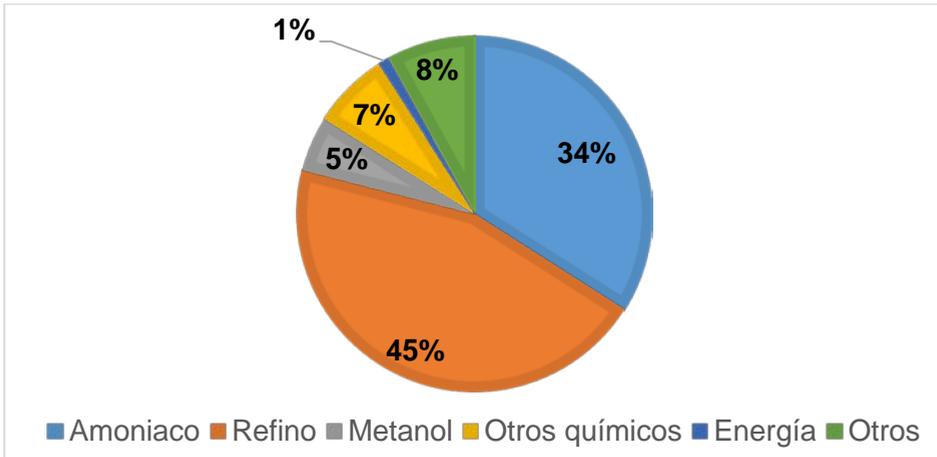


Figura 2.1. Distribución de la demanda total de hidrógeno en la Unión Europea según su aplicación, en 2018. Basada en datos de Hydrogen Europe [8]

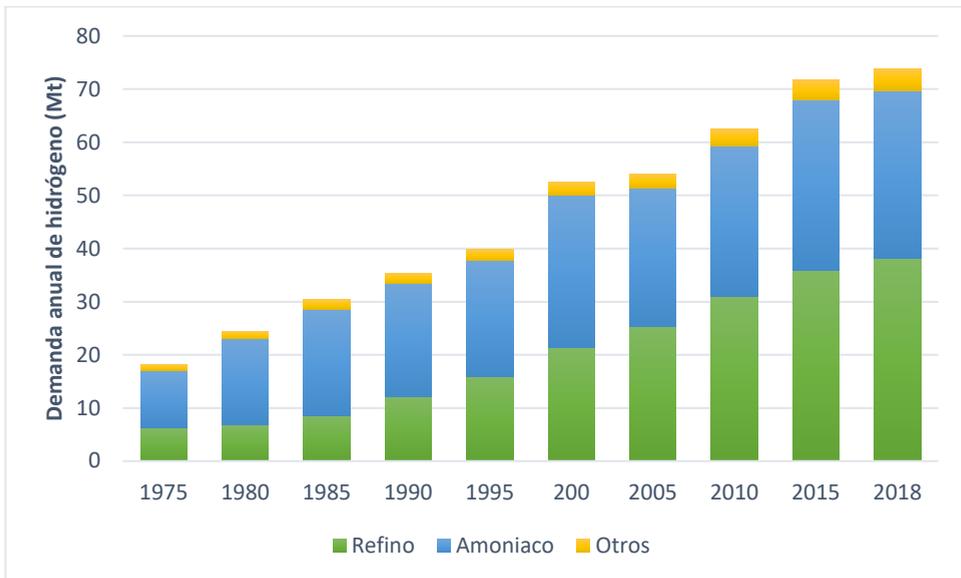


Figura 2.2. Demanda total de hidrógeno a nivel mundial desde 1975. Basada en datos de IEA. [10]

En la actualidad, gran parte del hidrógeno para uso industrial se obtiene a partir de gas natural y otros hidrocarburos mediante los procesos de reformado con vapor y, en menor medida, los de oxidación parcial y reformado autotérmico.

Adicionalmente, otra parte del hidrógeno se obtiene como subproducto en procesos industriales, y sólo una pequeña parte se produce a partir de la electrólisis del agua. Teniendo en cuenta las tecnologías predominantes, la producción actual de hidrógeno representa una fuente importante de emisiones de CO<sub>2</sub>, que se cifran en hasta 830 MtCO<sub>2</sub> anuales [9].

### **2.1.1 El hidrógeno como recurso energético**

La aparición y el desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible ha favorecido la implementación del hidrógeno como vector energético. El hidrógeno también puede utilizarse en motores de combustión, aunque con una menor eficiencia teórica que la alcanzada mediante las pilas de combustible. Las pilas de combustible permiten la conversión directa de energía química a energía eléctrica, obteniendo eficiencias superiores a la obtención de energía mediante sistemas de combustión. La mayoría de las tecnologías de pilas de combustible emplean como reactivos hidrógeno y oxígeno, produciendo en su reacción únicamente un flujo de electrones, calor y vapor de agua. Al no emitirse otros compuestos, las pilas de combustible tienen un bajo impacto ambiental en cuanto a la emisión de CO<sub>2</sub>.

En la configuración habitual de las pilas de combustible, el combustible se alimenta de manera constante al ánodo (el electrodo negativo), donde es oxidado, mientras que el oxidante, generalmente el oxígeno presente en el aire, se introduce al cátodo, donde es reducido. El sistema se cierra mediante un circuito externo por el que se produce el flujo de los electrones, pues el electrolito es un material aislante que sólo permite el transporte selectivo de iones. A diferencia de las baterías convencionales, las pilas de combustible tienen una alimentación constante de combustible y oxidante, produciendo energía de manera constante mientras se mantenga la alimentación. La Figura 2.3 ilustra el esquema de funcionamiento general de las pilas de combustible.

Las pilas de combustible se clasifican en función de los materiales empleados para el electrolito. Las distintas tecnologías de pilas de combustible permiten operar en distintos rangos de temperatura y utilizar varios tipos de combustible. Entre las tecnologías de pilas de combustible que operan a bajas temperaturas, se encuentran las de membranas poliméricas (PEMFC, *polymer electrolyte membrane*

*fuel cells*), alcalinas (AFC, *alkaline fuel cell*), de metanol directo (DMFC, *direct methanol fuel cells*), y de ácido fosfórico (PAFC, *phosphoric acid fuel cells*). Entre las que operan a altas temperaturas, se encuentran las de carbonato fundido (MCFC, *molten carbonate fuel cells*) y las de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cells*).

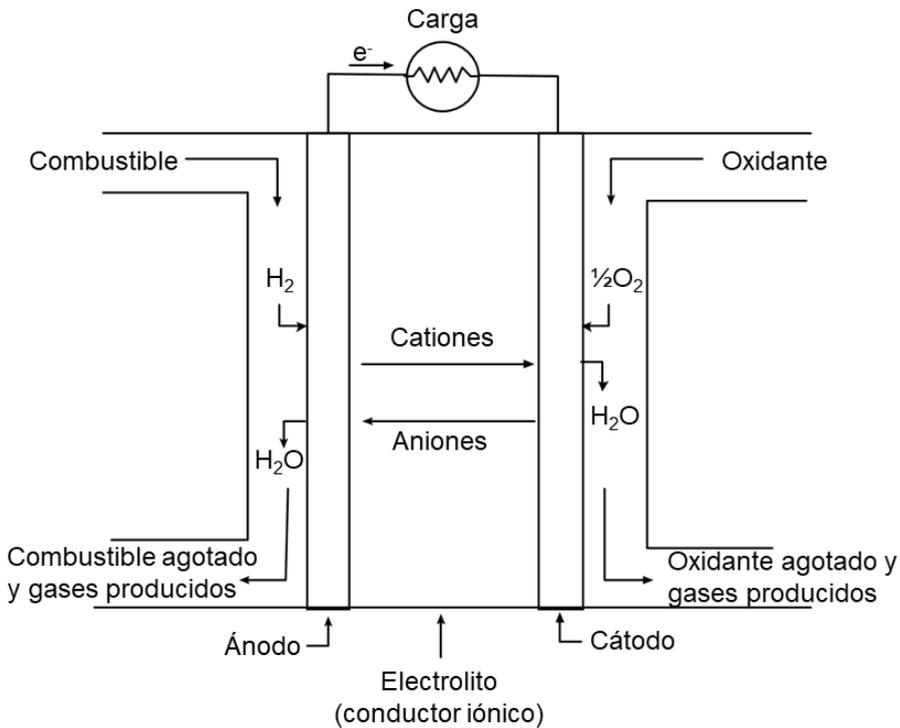


Figura 2.3. Esquema de funcionamiento de una unidad de pila de combustible. Adaptada de la referencia [11]

La adaptación del hidrógeno como un recurso energético limpio pasa por su obtención a partir de fuentes renovables y la minimización o neutralización del carbono producido durante el proceso. El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino que se le considera un vector energético, pues requiere de un aporte de energía para ser obtenido. Parte de esta energía queda almacenada en el hidrógeno y se puede liberar posteriormente según sea requerida. En el actual contexto de apuesta por el hidrógeno como uno de los recursos para alcanzar los

objetivos energéticos y de reducción neta de emisiones de carbono, se categoriza el hidrógeno en función de la procedencia de las materias primas requeridas y a las emisiones de CO<sub>2</sub> con la siguiente clasificación [6,9,12]:

- Hidrógeno renovable o hidrógeno verde: se trata del hidrógeno producido a partir de electricidad renovable mediante la electrólisis del agua. También se considera así el hidrógeno obtenido mediante procesos de reformado de biogas o biomasa, siempre que se cumplan los requisitos de sostenibilidad establecidos en la producción de estos materiales.
- Hidrógeno azul: aquel producido mediante combustibles fósiles en cuyo procesado se aplican técnicas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS: *carbon capture and storage*), que permiten reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 95%.
- Hidrógeno gris: el producido a partir de combustibles fósiles sin ningún tipo de captura del CO<sub>2</sub> generado (por ejemplo, el producido mediante el reformado de metano o de carbón). El hidrógeno producido mediante estas tecnologías conlleva la producción de CO<sub>2</sub>, por lo que no se contempla como recurso energético para minimizar las emisiones de carbono.

A pesar de los objetivos establecidos, la realidad es que la producción de hidrógeno en la actualidad se realiza principalmente a partir de combustibles fósiles, y la producción de hidrógeno renovable es aún anecdótica, tal como ilustra la Figura 2.4, requiriendo ésta de una mayor madurez y desarrollo tecnológico que la haga competitiva económicamente. Así, según un informe de *Hydrogen Europe* [8], más del 92% de la producción de hidrógeno de la U.E. procede de la utilización de combustibles fósiles, acarreado la producción de CO<sub>2</sub>. Entre las plantas de producción que utilizan combustibles fósiles en la U.E., sólo 2 de las 228 plantas de producción de hidrógeno conocidas han implementado mecanismos de CCS. En cuanto a la producción de hidrógeno mediante electrólisis, se estima que existe una potencia instalada de 1 GW. A pesar de desconocerse el origen de la

electricidad utilizada en la electrólisis, se presume que la mayoría de estos electrolizadores están conectados a la red eléctrica, y no se alimentan directamente de electricidad producida por renovables.

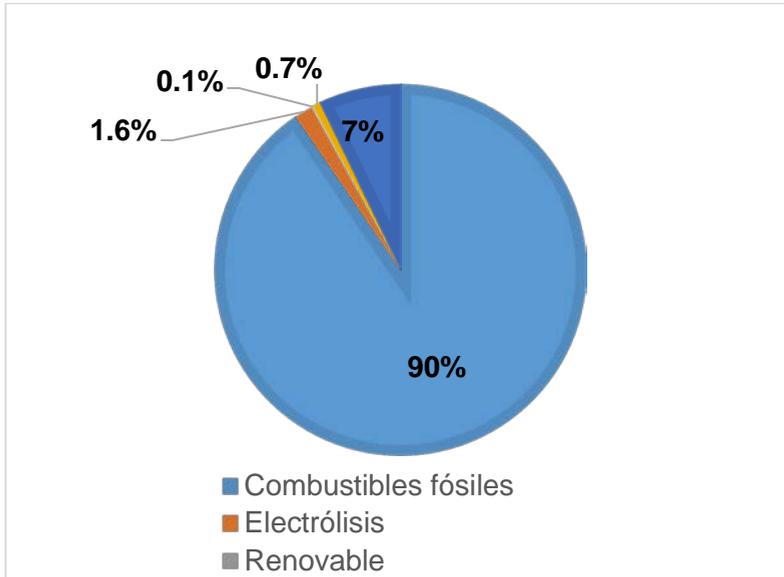


Figura 2.4. Capacidad de generación de hidrógeno según la procedencia de los recursos. Fuente: Hydrogen Europe [8]

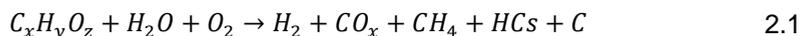
### 2.1.2 Tecnologías para la producción de hidrógeno renovable

La producción de hidrógeno renovable puede llevarse a cabo mediante varios tipos de tecnologías, entre las que destacan los procesos termoquímicos de conversión de biomasa, y los procesos termoquímicos, fotoquímicos y electrolíticos de descomposición del agua [13].

La producción de hidrógeno a partir del agua es posible mediante varias tecnologías. Los procesos termoquímicos producen la descomposición del agua en  $H_2$  y  $O_2$  a partir de una serie de reacciones químicas con otros compuestos, llevando a cabo ciclos en los que se generan y reutilizan ciertos compuestos intermedios, generalmente ácido sulfúrico [14]. En los procesos fotoquímicos, se producen reacciones (*water splitting*) en las que el agua se descompone en presencia de la luz solar [15]. Los procesos fotoquímicos se llevan a cabo a

temperaturas elevadas en el rango de 700 – 1000°C, por lo que se suelen llevar a cabo empleando concentradores solares distribuidos en distintas zonas [15]. Los procesos de electrólisis del agua emplean la corriente eléctrica para producir la descomposición del agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La electrólisis del agua resulta de alto interés para integrar un sistema equilibrado de producción de energías renovables, pues permitiría el almacenamiento de la energía de los picos de potencia generados por otras fuentes renovables en forma de hidrógeno.

La producción de hidrógeno y otros combustibles a partir de biomasa se puede llevar a cabo mediante procesos termoquímicos de gasificación y pirólisis [16,17]. En el proceso de gasificación, la biomasa se trata a temperaturas generalmente por encima de 700°C y en presencia de oxígeno y/o agua, obteniéndose un gas de síntesis compuesto principalmente de H<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, y otros hidrocarburos:



En el caso de que la biomasa tenga un alto contenido de agua, también es posible la gasificación en agua supercrítica, en la que se opera en condiciones por encima del punto crítico del agua (T<sub>c</sub>: 374°C, P<sub>c</sub>:22.1 MPa), siendo una alternativa que permite alcanzar conversiones totales con un alto rendimiento a H<sub>2</sub>.

La pirólisis de biomasa se realiza en condiciones anaeróbicas a temperaturas de entre aproximadamente 350 – 550°C. En estas condiciones, el rendimiento a la fracción de gas es menor que para la gasificación, produciéndose una mezcla de fracciones de gas, líquido y sólido. La fracción gas tiene un poder calorífico medio-bajo, conteniendo H<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, hidrocarburos y vapor de agua. La fracción líquida es un bio-fuel, una mezcla compleja de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. En la fracción sólida quedarían los compuestos residuales de mayor peso molecular. En el proceso de pirólisis, el producto mayoritario es el bio-fuel. Este líquido tiene un poder calorífico mayor al de la biomasa inicial, y puede ser posteriormente reformado para la producción de hidrógeno.

Además de los procesos de generación de hidrógeno directamente desde la biomasa, el hidrógeno puede ser producido a partir de bioetanol u otros productos

derivados de biomasa. Los procesos de producción de hidrógeno a partir de bioetanol son adecuados para la utilización del hidrógeno en sistemas de transporte autónomos, y son uno de los principales procesos estudiados en esta tesis, por lo que se detallan en profundidad a continuación.

Muchos países han implementado estrategias para favorecer el uso de biocombustibles para reducir la utilización y dependencia de los combustibles fósiles en los próximos años [18]. Así, la producción global de biocombustibles, fue de más de 96 Mt en 2019, y se estima seguirá creciendo progresivamente, alcanzando 116 Mt en 2023-25 [19], requiriéndose alcanzar una producción de casi 300 Mt en 2030 para alcanzar los objetivos de desarrollo sostenible [20].

La producción mundial de bioetanol para combustibles alcanzó 85 Mt en el año 2019 (Figura 2.5)[21], siendo E.E.U.U. y Brasil los productores de hasta el 85% del total [21,22]. Se estima un continuo crecimiento de la producción a nivel mundial en los próximos años, siendo un recurso estratégico en los mercados asiáticos [19]. El etanol se utiliza como combustible alternativo en automoción, presentando una eficiencia de combustión y un índice de octano superior al de la gasolina [23]. La utilización de mezclas de combustibles con gasolina y etanol se ha implementado en los últimos años, comercializándose mezclas con 5, 10 u 85% de bioetanol, bajo las etiquetas E5, E10 y E85 [24].

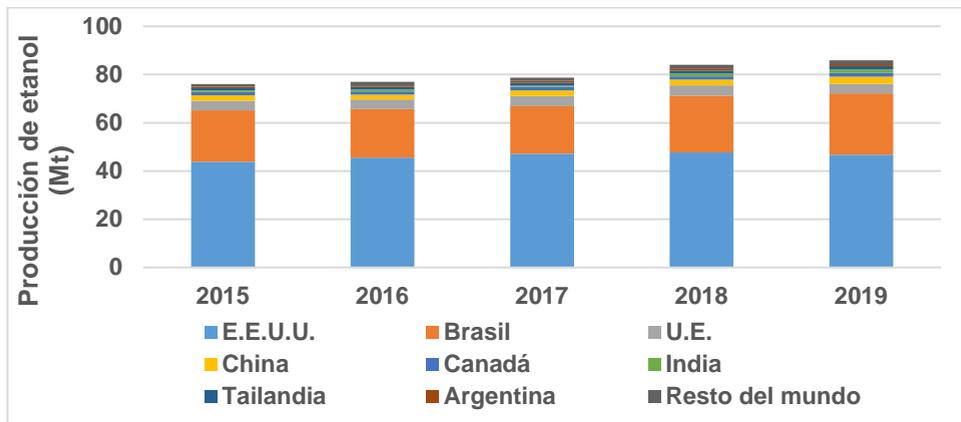


Figura 2.5. Producción mundial de bioetanol, años 2015 - 2019. Adaptado de RFA, annual fuel ethanol production. [21]

La producción de bioetanol a partir de biomasa permite la obtención de este compuesto en procesos con baja huella de carbono, lo cual hace viable su utilización como recurso renovable [25,26]. La producción de bioetanol se realiza mayoritariamente mediante procesos de fermentación de azúcares provenientes de fuentes vegetales, existiendo también otras tecnologías minoritarias para su producción, como la fermentación de gas de síntesis [27]. En función de la fuente vegetal utilizada, se han establecido varias categorías [28]:

- El bioetanol de primera generación se obtiene directamente a partir de granos, semillas y azúcares, que resultan fuentes con alto contenido en azúcar o almidón, y por tanto no requieren de un procesamiento previo complejo para la obtención de los azúcares fermentables. La utilización de este tipo de recursos en la producción de combustibles tiene implicaciones socioeconómicas, pues estos recursos sirven a su vez de alimentos: caña de azúcar, maíz, trigo, etc.
- El bioetanol de segunda generación se produce a partir de recursos vegetales no alimenticios. Estos recursos se componen de compuestos lignocelulósicos, requiriendo de un procesamiento previo para obtener los azúcares fermentables [23]: (i) el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica para liberar la celulosa, hemicelulosa y otros polímeros, y (ii) la sacarificación de estos polímeros para obtener los azúcares fermentables.
- El bioetanol de tercera generación se obtendría a partir de algas y microalgas. Esta alternativa es de un alto interés, pues solventaría parte de los problemas derivados de la producción de bioetanol de 1ª y 2ª generación: no se utilizan como alimentos ni requerirían el uso de tierras de cultivo. Las tecnologías para la producción de bioetanol de tercera generación aún requieren de investigación y desarrollo para su implementación a nivel industrial [29].

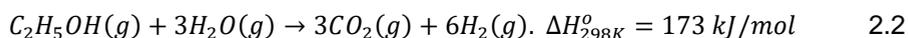
## 2.2 Reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno

El reformado de bioetanol es una alternativa atractiva para la producción de hidrógeno renovable, especialmente interesante para su empleo en unidades autónomas, en las que el hidrógeno se produce *in situ* para aprovecharlo mediante pilas de combustible en sistemas de generación de energía o de movilidad. El etanol es un producto con disponibilidad, facilidad de transporte y almacenaje, seguro y con baja toxicidad [30,31]. Las tecnologías de reformado de alcoholes requieren generalmente unas condiciones menos severas que para el reformado de hidrocarburos, con lo que el etanol se contempla como uno de los combustibles adecuados para la producción *in-situ* de hidrógeno en unidades autónomas acopladas a pilas de combustible [32,33]. Adicionalmente, la utilización de bioetanol en procesos de reformado para la producción de hidrógeno reduce una parte importante de los costes de purificación de bioetanol, pues elimina la necesidad de separar el agua y el etanol producidos durante la fermentación, proceso que supone hasta el 50% del coste total de la producción de etanol [34].

La producción de hidrógeno a partir de etanol se puede llevar a cabo mediante procesos catalíticos. Los tres tipos de procesos catalíticos son el reformado con vapor, la oxidación parcial, y el reformado autotérmico. Estos procesos difieren en cuanto a los reactivos utilizados, la química del proceso, el requerimiento energético, y el máximo rendimiento alcanzable.

### 2.2.1 Reformado con vapor

La reacción de reformado con vapor de etanol (SR por sus siglas en inglés, *steam reforming*) da lugar al máximo rendimiento posible de hidrógeno, de hasta 6 mol H<sub>2</sub> / mol etanol:



La estequiometría implica la necesidad de trabajar con una relación de vapor – carbono (S/C) mínima de 1.5, pero se suelen emplear mayores S/C, que permiten

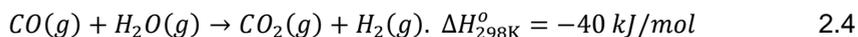
desplazar el equilibrio hacia la producción de H<sub>2</sub> y minimizar la formación de coque [35].

La principal desventaja del reformado con vapor es que se trata de una reacción muy endotérmica, requiriendo el proceso de un suministro de energía para llevar a cabo las reacciones y para la evaporación y precalentamiento de la alimentación.

En estas condiciones de reacción, también se produce una reacción en la que se forma CO, disminuyendo el rendimiento máximo de hidrógeno:

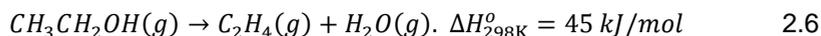
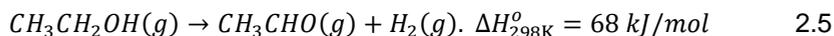


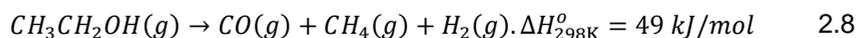
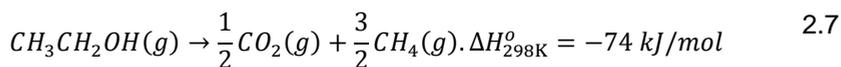
La presencia de CO es indeseable, al reducir el rendimiento y producir el envenenamiento de los electrocatalizadores de las pilas de combustible PEMFC para concentraciones de CO por encima de 0.2 ppm [36]. Generalmente, se requerirá de una unidad de reacción de *water gas shift* (WGS), que permitirá la recuperación de hidrógeno:



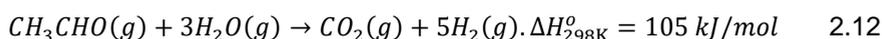
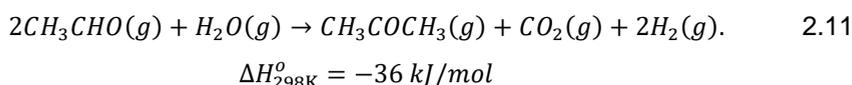
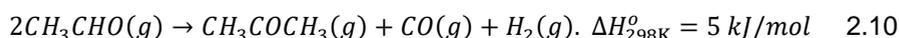
Las reacciones descritas anteriormente son sólo una generalización, pues el sistema de reacción es complejo e incluye más reacciones [37,38]. La reactividad del etanol y los productos intermedios dan lugar a otras reacciones que disminuyen el rendimiento a hidrógeno y pueden llevar a la desactivación de los catalizadores. Estas reacciones se describen a continuación.

El etanol, en ausencia de otros reactivos, puede reaccionar mediante su deshidrogenación a acetaldehído (2.5), deshidratación a etileno (2.6), y la descomposición térmica a CH<sub>4</sub> y CO<sub>x</sub> (2.7 y 2.8)

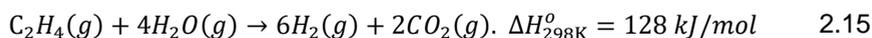
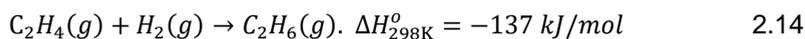




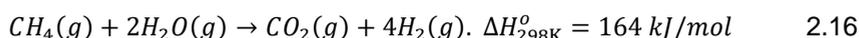
El acetaldehído tiene un papel importante en la producción de hidrógeno, siendo un intermedio cuya formación se observa incluso a bajas temperaturas. El acetaldehído puede reaccionar descomponiéndose a  $CH_4$  y  $CO$  (2.9), condensándose para producir acetona (2.10 y 2.11), o en reacciones de reformado en presencia de agua (2.12 y 2.13).

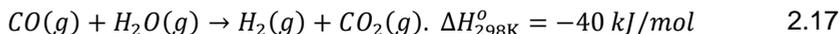


El etileno, formado mediante la deshidratación del etanol (2.6), es un precursor de la formación de coque, a través de sus reacciones de polimerización [39,40]. Además, puede ser hidrogenado a etano por el hidrógeno formado (2.14), y ser reformado en presencia de agua (2.15)



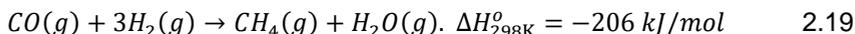
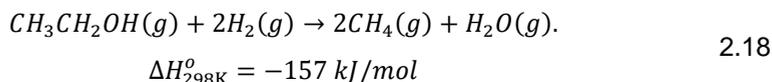
Además del reformado del acetaldehído (2.12 y 2.13) y el etileno (2.15), la presencia de agua da lugar a las reacciones de reformado de  $CH_4$  (2.16) y WGS (2.17), resultando en mayores rendimientos a  $CO$ ,  $CO_2$  e hidrógeno



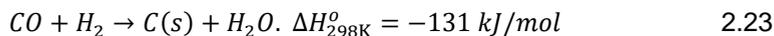
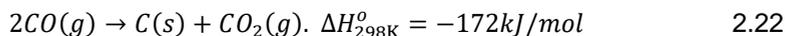
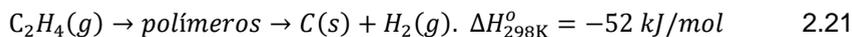


La presencia de CH<sub>4</sub> también tiene relevancia en las redes de reacción. Las reacciones que lo forman son exotérmicas, siendo favorecidas a temperaturas bajas. La presencia de CH<sub>4</sub> conlleva la reducción del rendimiento a hidrógeno, y por tanto se ha de minimizar en los procesos de reformado.

El rendimiento a hidrógeno se vería también mermado por las reacciones exotérmicas de hidrogenación de etanol (2.18), metanación (2.19 y 2.20) e hidrogenación de etileno (2.14)



La formación de coque puede darse a partir varios mecanismos:



El conjunto de todas estas reacciones da lugar a una red de reacciones complejas para el reformado con vapor de etanol, que se ilustra en la Figura 2.6.

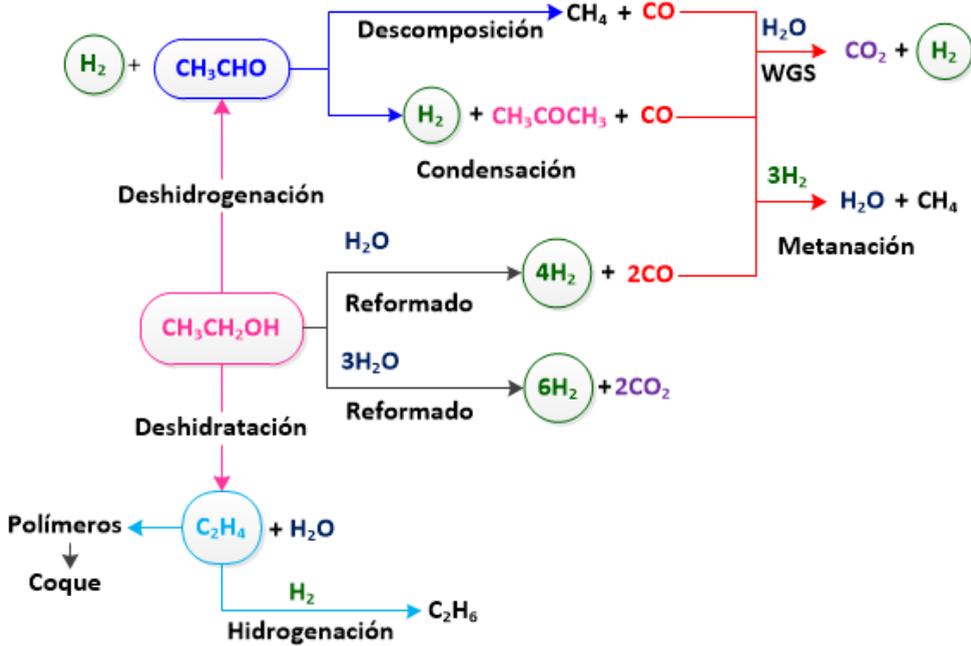
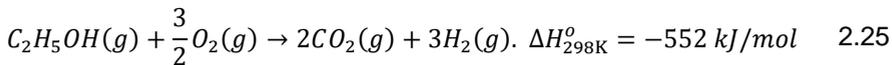


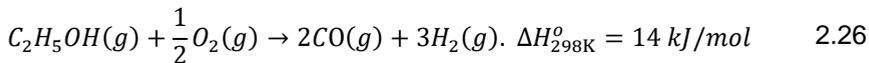
Figura 2.6. Red de reacciones para el reformado con vapor de etanol. Adaptada de [41]

### 2.2.2 Oxidación parcial

La reacción de oxidación parcial de etanol (POX por sus siglas en inglés, *partial oxidation*) solventa las desventajas del reformado con vapor, a costa de la reducción del rendimiento máximo hasta 3 mol  $\text{H}_2$  / mol etanol:



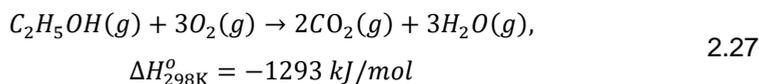
En caso de que la relación oxígeno a carbono (O/C) sea baja, también se puede producir CO, aunque esta reacción estaría desfavorecida termodinámicamente:



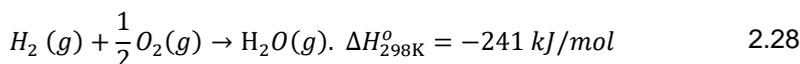
A pesar de la disminución del rendimiento de hidrógeno, la oxidación parcial presenta ventajas debidas a su carácter exotérmico: no requieren el aporte de energía a la reacción, se ve favorecida a temperaturas menores, y la reacción es

más rápida, minimizando el tamaño de los reactores requeridos. Además la presencia de oxígeno permite minimizar la formación de coque en los catalizadores, manteniendo su actividad durante más tiempo [42].

La principal desventaja de la reacción de oxidación parcial es que la reacción de combustión del etanol se ve favorecida termodinámicamente:

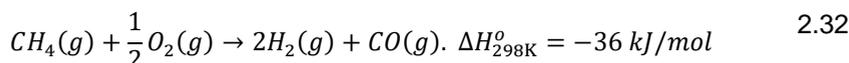
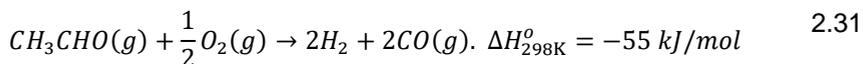
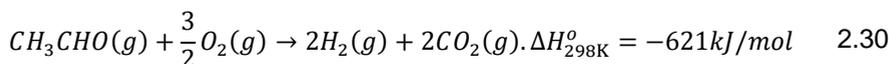
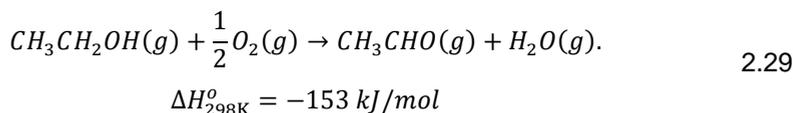


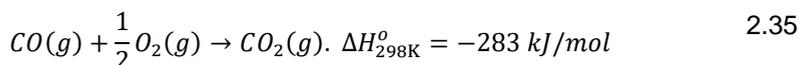
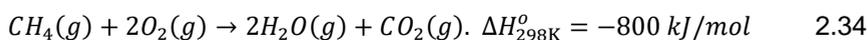
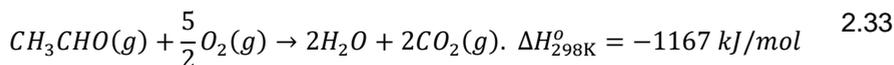
De la misma forma, la reacción de combustión de hidrógeno también está favorecida:



De esta manera, el rendimiento a hidrógeno de la oxidación parcial es bajo en comparación al resto de procesos.

En presencia de oxígeno, las reacciones predominantes son las de oxidación parcial y combustión (2.25-2.27). Adicionalmente, el etanol puede convertirse a acetaldehído mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa (2.29), y el resto de los intermedios de reacción pueden ser parcial (2.30-2.32) o totalmente oxidados (2.33-2.35), en función de la concentración de oxígeno.





Una vez agotado el oxígeno, el agua producida en las reacciones de combustión da lugar a las reacciones de reformado detalladas anteriormente, por lo que en el esquema de reacciones del proceso de oxidación parcial, se producirían todas las reacciones de reformado secundarias. La Figura 2.7 ilustra la red de reacciones existentes para la oxidación parcial de etanol. En ella, se han omitido las reacciones secundarias de reformado por simplicidad (ver Figura 2.6)

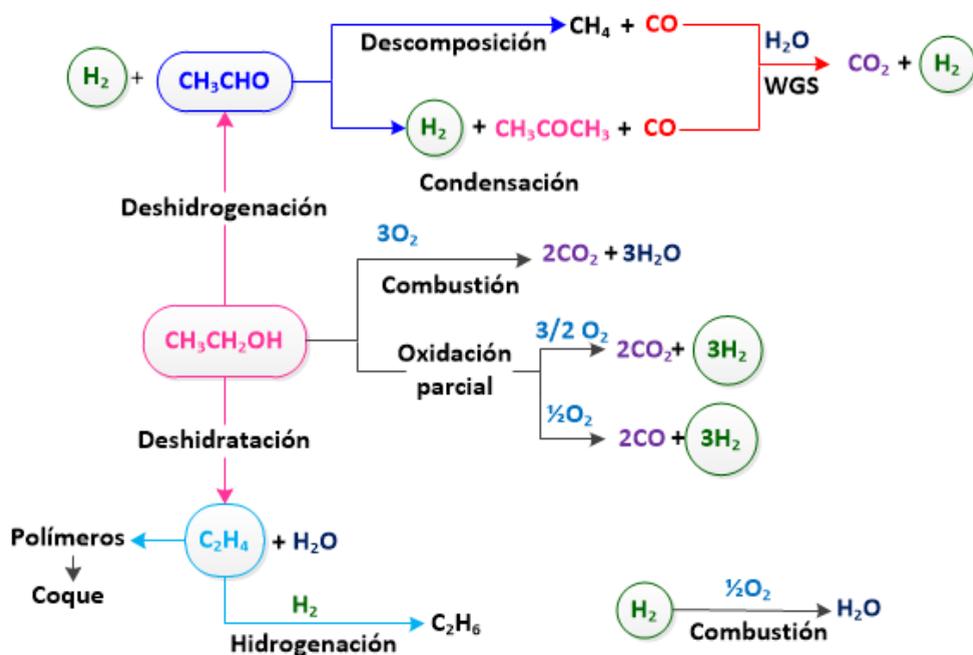
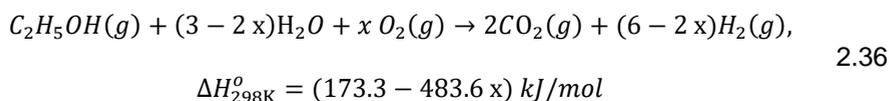


Figura 2.7. Red de reacciones para la oxidación parcial de etanol. Adaptada de la referencia [41]

### 2.2.3 Reformado autotérmico

El reformado autotérmico (ATR por sus siglas en inglés, *autothermal reforming*), también denominado como reformado con vapor oxidativo (*oxidative steam reforming*), combina las reacciones de oxidación parcial y reformado con vapor, aprovechando el calor generado en la primera reacción para suministrar energía para la segunda. En esta reacción, se alimentan etanol, agua y oxígeno, requiriéndose de un ajuste en las cantidades de agua y oxígeno para alcanzar la neutralidad térmica:



Donde  $x$  representa la relación oxígeno / etanol. La neutralidad térmica de esta reacción permite solventar los inconvenientes de la reacción de reformado con vapor, al no requerirse la aportación de calor al reactor si se ajustan correctamente las relaciones O/C y S/C. Por ejemplo, con una relación O/C de 0.3, la reacción (2.36) resulta casi neutra térmicamente:  $\Delta H_{298K}^o = 4.4$  kJ/mol, con  $\Delta G_{298K}^o = -187.2$  kJ/mol [43]. Adicionalmente, la presencia de agua en la corriente de alimentación inhibe la inflamabilidad y explosividad de la mezcla de etanol y oxígeno.

Entre las desventajas de este proceso, destacan la dificultad de control de la operación en una operación en estado estacionario, requiriéndose el diseño de catalizadores que presenten las diversas funcionalidades requeridas en las proporciones adecuadas.

La red de reacciones en el proceso de reformado autotérmico combina las descritas para el reformado con vapor (Figura 2.6) y la oxidación parcial (Figura 2.7). La contribución de cada una de las rutas de reacción dependería de las concentraciones de oxígeno y agua alimentadas.

### 2.2.4 Catalizadores para procesos de reformado de etanol

Las complejas redes de reacción para la producción de hidrógeno a partir de etanol constan de numerosas reacciones de reformado, oxidación, deshidrogenación,

deshidratación, etc... requiriéndose de catalizadores que presenten distintas funciones en las proporciones adecuadas, y con resistencia a la desactivación por la formación de coque, sinterización u oxidación de los materiales del catalizador. La mayoría de los catalizadores estudiados con éxito se basan en metales nobles y metales no nobles depositados sobre distintos tipos de soportes. Los catalizadores para estos procesos han de promover la disociación de los enlaces C-C, minimizar la presencia de CO, y presentar estabilidad en las condiciones de reacción.

Los catalizadores de metales nobles presentan buena actividad hacia las reacciones de reformado, favoreciendo la ruptura de los enlaces C-C y minimizando la formación de coque. Entre los metales nobles más estudiados para este tipo de reacciones se encuentran el Rh, Ru, Pd, Pt e Ir [44–49]. Los catalizadores basados en Rh y Ru son los que presentan una mayor actividad y selectividad hacia la producción de hidrógeno [50], mientras que los catalizadores de Pt, Pd e Ir presentan una menor actividad y selectividad a la formación de hidrógeno [51]. El elevado coste de los materiales de estos catalizadores resulta en un factor en contra para su utilización a escala industrial, por lo que el desarrollo de catalizadores basados en metales no nobles es también extenso.

Entre los catalizadores basados en metales no nobles, se emplean principalmente los de Co y Ni. Los catalizadores de Co tienen buena actividad hacia el reformado y baja selectividad hacia la formación de CH<sub>4</sub> [52]. Los estudios al respecto de los catalizadores de Co se han llevado a cabo sobre numerosos tipos de soportes y para los procesos de SR, POX y ATR [53–58]. Los catalizadores de Ni presentan una alta actividad para la escisión del enlace C-C y las reacciones de reformado de CH<sub>4</sub>, y han sido ampliamente estudiados para los procesos de SR, PO y ATR [59–62], teniendo como contrapartida una mayor producción de coque y CH<sub>4</sub> que la de los catalizadores de Co [63].

También se han estudiado combinaciones de distintos metales en catalizadores multimetálicos, que pueden resultar más activos que los catalizadores monometálicos en la disociación de enlaces y en las reacciones de

deshidrogenación y oxidación, y en los que cada compuesto activo aportaría sus propiedades ventajosas (actividad, resistencia al coque, selectividad...) [64–72].

En cuanto a los soportes, sus propiedades tienen un papel importante en el rendimiento de los catalizadores. La naturaleza del soporte influye sobre el área superficial en el que se llevan a cabo las reacciones, la resistencia a la formación de coque, la estabilidad, tamaño y dispersión de las partículas metálicas, la movilidad de oxígeno, y los comportamientos ácido-base y rédox de los catalizadores [73–76]. Entre los soportes estudiados para la producción de hidrógeno a partir de etanol se encuentran  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , hidrotalcitas, zeolitas... [51,52] siendo quizás los más frecuentes la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ . Los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son ampliamente utilizados en reacciones de SR, siendo su principal desventaja que su acidez Lewis favorece las reacciones de deshidratación a etileno, promoviendo la formación de coque [33]. El uso de soportes basados en  $\text{CeO}_2$  aprovecha su actividad catalítica intrínseca como catalizador rédox debida a la reducibilidad del  $\text{Ce}^{4+}$  y a la alta movilidad de los iones  $\text{O}^{2-}$  en la red de la ceria. Estas propiedades favorecen la reducibilidad y estabilidad de los metales activos, la dispersión de las partículas y disminuyen la formación de coque [77–80].

### **2.2.5 Evaluación termodinámica de la producción de hidrógeno a partir de etanol**

Las condiciones de operación en las que se llevan a cabo los procesos de producción de hidrógeno a partir de etanol influyen sobre los resultados de la reacción, siendo su optimización necesaria a la hora de maximizar el rendimiento a hidrógeno y la eficiencia energética de los procesos. Así, los análisis termodinámicos de los procesos de reformado permiten identificar las condiciones óptimas de temperatura, presión, relaciones S/C y O/C, etc... que maximizan el rendimiento a hidrógeno, la eficiencia energética de los procesos, y disminuyen la formación de productos no deseados [81–85].

En el proceso de SR, el rendimiento a hidrógeno se ve favorecido con el incremento de las temperaturas y la relación S/C. Las condiciones óptimas de operación serían a presión atmosférica, con  $T > 600$  °C y  $S/C > 3$ . A pesar de que las

mayores S/C favorecen el rendimiento de estos procesos, los valores de  $S/C > 4$  no serían recomendables, pues el efecto de aumento del rendimiento no sería muy significativo, y quedaría contrarrestado por la mayor energía requerida para el bombeo y la evaporación del agua. Para el proceso de POX, el rendimiento a hidrógeno se ve favorecido a mayores temperaturas y a O/C menores. Sin embargo, la formación de coque a bajas concentraciones de oxígeno hace que este sea un proceso inadecuado para la producción de hidrógeno [86]. En el proceso de ATR, se identifica un óptimo de O/C de 0.4, por debajo del cual se encontraría la presencia de  $CH_4$ , mientras que por encima de este valor, el aumento de temperatura en el reactor daría lugar a la pérdida de rendimiento a hidrógeno, al desplazar el equilibrio de la reacción WGS hacia la formación de CO [87].

Las reacciones de reformado se ven mermadas con el incremento de la presión, que desplaza el equilibrio hacia los reactivos en las reacciones de reformado de  $CH_4$  [88,89]. Sin embargo, el procesamiento a presión resulta ventajoso para la producción de  $H_2$  de alta pureza, facilitando su separación mediante tecnologías de membrana y su utilización en la generación de energía [90,91] La presión permite la fácil integración con membranas de separación de  $H_2$  [92,93].

### 2.3 Intensificación de procesos – reactores de membrana

Los métodos de intensificación de procesos surgen ante la necesidad de mejorar la eficiencia energética, sostenibilidad y reducir la escala de los procesos químicos industriales. La intensificación de procesos consiste en el desarrollo de dispositivos y técnicas que aportan mejoras significativas en los procesos actuales de producción y procesamiento. Estas mejoras pasan por la reducción de parámetros como la relación entre el tamaño de la unidad frente a la capacidad de producción, el consumo energético, o la generación de residuos y subproductos [94]. La Figura 2.8 ilustra los diversos caminos por los que se puede llevar a cabo la intensificación de procesos, que pasan por el desarrollo de nuevos equipamientos y metodologías de operación que permiten la mejora de las tecnologías convencionales en los procesos químicos industriales.

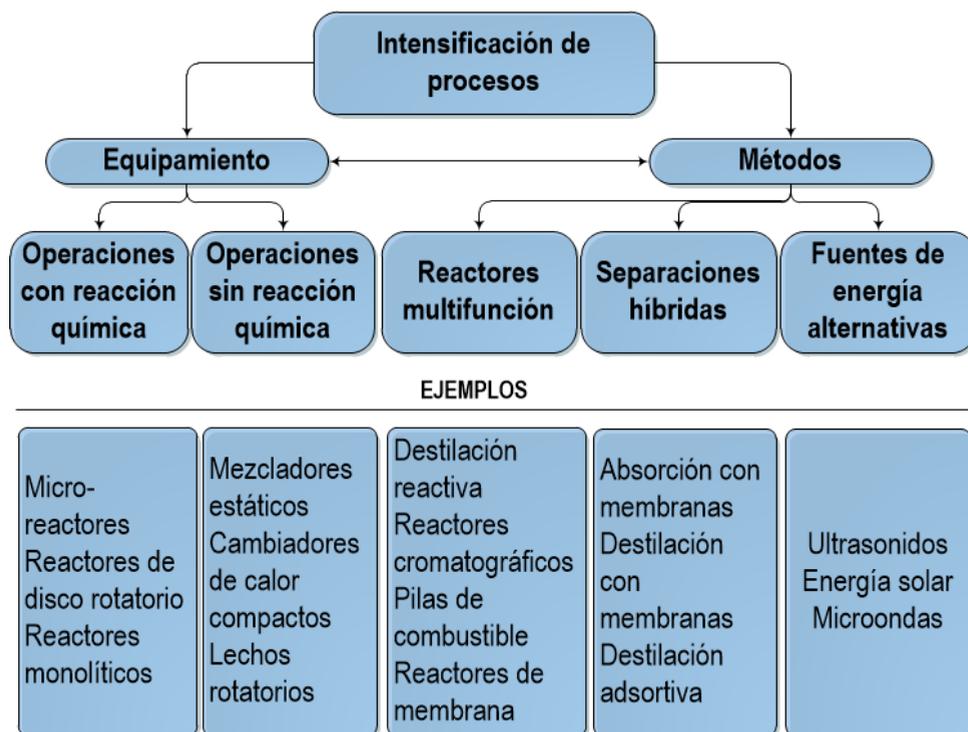


Figura 2.8. Intensificación de procesos y sus componentes. Adaptada de la referencia [94].

La tecnología de reactores de membrana es una de las ramas que permiten el desarrollo de la intensificación de procesos. La integración de membranas puede cumplir diversas funciones en estos reactores. La utilización de membranas que separen selectivamente los productos de reacción permite el desplazamiento del equilibrio, aumentando el rendimiento hacia dichos productos. Asimismo, las membranas se pueden utilizar para la distribución selectiva de alguno de los reactivos, incrementando la selectividad o el rendimiento de los procesos, o favoreciendo los mecanismos de transferencia de materia. Adicionalmente, las membranas pueden incorporar funciones catalíticas, convirtiéndose en sistemas selectivos de reacción y separación.

Las membranas de separación de gases se basan en distintos tipos de materiales: polímeros, metales y cerámicas. Las propiedades de estos materiales les confieren características específicas en cuanto a la permeabilidad, selectividad y estabilidad

en función de las condiciones de proceso (temperatura, presión, atmósfera en la que tienen lugar)

El desarrollo de los reactores de membrana ha sido prolífico, aplicándose a diversidad de procesos y existiendo una extensa literatura al respecto [95–98]. La aplicación a escala industrial de estas tecnologías aún requiere de soluciones para mejorar algunos aspectos que no han permitido su escalado y explotación, como la estabilidad química y mecánica de los materiales empleados, la fabricación de las membranas a dicha escala con un coste competitivo, y el desarrollo de tecnologías de reactores de membranas que permitan la aparición de nuevos procesos de interés y la mejora de los procesos convencionales existentes [99].

### 2.3.1 Reactores de membrana con membranas cerámicas de transporte de oxígeno

Entre los diversos tipos de materiales empleados en los reactores de membrana, los materiales cerámicos con conductividad mixta iónica y electrónica (MIEC) resultan de interés por su permeabilidad totalmente selectiva de iones  $O^{2-}$  o  $H^+$ , y su operación en el rango de temperaturas entre 400 – 1000°C [100].

#### 2.3.1.1 Mecanismos de transporte de oxígeno

En estos materiales, se produce la difusión selectiva de los iones  $O^{2-}$  o  $H^+$  a través de la estructura del material. A su vez, se produce un transporte de electrones en la misma estructura del material que permite la compensación de la carga asociada al transporte iónico. Estos mecanismos se activan a temperaturas a partir de los 400 – 500°C, y la fuerza impulsora se debe a la diferencia de potencial químico de oxígeno o hidrógeno a ambos lados de la membrana.

En el caso de los materiales para el transporte de oxígeno, el mecanismo de transporte, ilustrado en la Figura 2.9, consta de las siguientes etapas:

1. Difusión de  $O_2$  desde la corriente de alimentación a la superficie de la membrana.
2. Adsorción de  $O_2$  sobre la superficie de la membrana en el lado de la alimentación.
3. Disociación en la superficie de la membrana:  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

4. Incorporación de iones  $O^{2-}$  en la red cristalina de la membrana.
5. Difusión de los iones a través de la estructura del material y difusión electrónica en las bandas de conducción
6. Adsorción de iones  $O^{2-}$  en la superficie de la membrana en el lado del permeado.
7. Recombinación de los iones sobre la superficie de la membrana:  
 $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$
8. Desorción de  $O_2$  de la superficie de la membrana.
9. Difusión de  $O_2$  de la superficie de la membrana a la corriente de permeado.

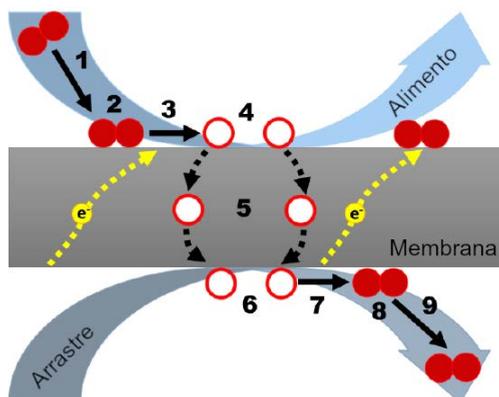


Figura 2.9. Etapas del mecanismo de transporte de oxígeno en materiales MIEC. Adaptada de la referencia [101].

En este mecanismo, las principales etapas que controlan la permeación de oxígeno son la difusión iónica en la estructura del material y las reacciones superficiales de intercambio.

La difusión iónica en la estructura ocurre mediante el transporte de iones  $O^{2-}$  a través de la red cristalina del material, al circular los iones a través de las vacantes de oxígeno existentes en la red. El transporte de carga asociado al paso de los iones  $O^{2-}$  es compensado con el flujo de electrones en el sentido contrario. En el caso de que la etapa limitante de la permeación sea la difusión en la estructura, la permeación se puede describir mediante una modificación de la ecuación de Wagner [102]:

$$J(O_2) = \frac{R \cdot T}{4^2 \cdot F^2 \cdot L} \int_{\ln(pO_2')}^{\ln(pO_2'')} \frac{\sigma_{el} \cdot \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \cdot d\ln(pO_2) \quad 2.37$$

Donde  $\sigma_{el}, \sigma_{ion}$  son las conductividades iónica y electrónica del material, respectivamente,  $pO_2'$  y  $pO_2''$  las presiones parciales de oxígeno en los lados de alimentación y arrastre, respectivamente,  $L$  el espesor de la membrana,  $R$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura y  $F$  la constante de Faraday.

Generalmente, el mecanismo de difusión iónica en la estructura resulta la etapa limitante para temperaturas por encima de 700°C y cuando el espesor de la membrana es superior al valor del espesor característico de la membrana ( $L_c$ ). Este parámetro, introducido por Bouwmeester *et al.* [102], se corresponde con el valor de espesor en el que la permeación de oxígeno estaría controlada igualmente por los mecanismos de difusión iónica y las reacciones superficiales de intercambio, y varía entre los distintos tipos de materiales empleados.

El mecanismo de intercambio en la superficie consta de varias etapas, que pueden incluir la adsorción, la disociación, la transferencia de carga, la difusión superficial de las especies intermedias, y la incorporación de estas a la red cristalina. Después del transporte del oxígeno a través de la membrana, las mismas reacciones, en sentido inverso, tendrían lugar en el otro lado de la membrana. Estas etapas se corresponderían con los pasos 1-4 y 6-9 de la Figura 2.9. La descripción de estos mecanismos mediante ecuaciones no se puede hacer de una manera genérica. Además, otros factores, como el gas de arrastre empleado o la existencia de mecanismos competitivos de adsorción de otros compuestos sobre la superficie, podrían afectar las etapas limitantes.

### 2.3.1.2 *Materiales con conductividad mixta iónica y electrónica empleados en membranas de transporte de oxígeno*

Entre los materiales MIEC para membranas de transporte de oxígeno (OTM por sus siglas en inglés: *oxygen transport membranes*), los que demuestran mejores propiedades para la permeación de oxígeno son los de tipo fluorita, perovskita, y

los materiales compuestos bifásicos en los que cada una de las fases aporta un tipo de conductividad específica (iónica y electrónica).

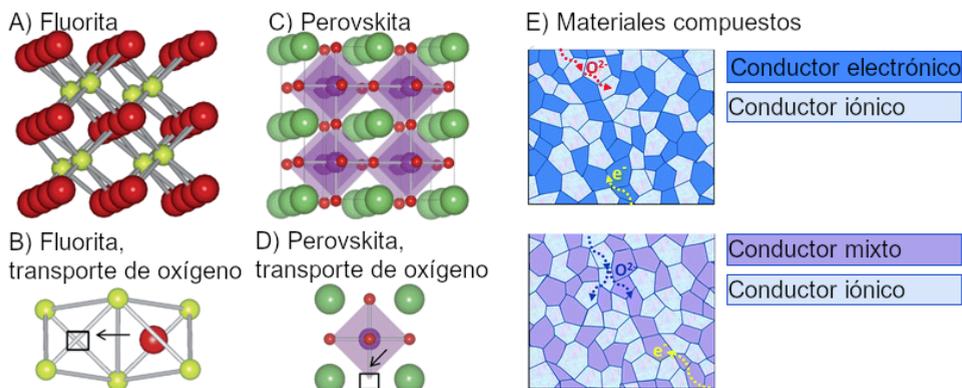


Figura 2.10. Materiales empleados en OTM. A) Estructura típica de la fluorita. B) Transporte de oxígeno a través de la estructura de la fluorita. C) Estructura típica de la perovskita. D) Transporte de oxígeno a través de la estructura de la perovskita. E) Materiales bifásicos con empleo de fases con conductividad pura iónica o electrónica, o conductividad mixta iónica y electrónica. Adaptadas de las referencias [103,104]

La estructura de las fluoritas consiste en aniones que forman un empaquetamiento cúbico simple, con los cationes ocupando la mitad de los huecos intersticiales. Las fluoritas más empleadas en membranas de permeación de oxígeno son la ceria ( $\text{CeO}_2$ ) y la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ). Este tipo de materiales presentan una alta conductividad iónica pura. Sin embargo, el dopado de este tipo de materiales con otros cationes le aporta suficiente conductividad mixta para permitir la permeación de oxígeno [105]. El principal interés por estos materiales se debe a su alta conductividad iónica y su estabilidad en presencia de atmósferas reductoras o húmedas.

Las perovskitas presentan una estructura genérica del tipo  $\text{ABO}_3$ , donde las posiciones A están generalmente ocupadas por cationes de compuestos alcalinos o metales de transición, y las posiciones B por cationes de metales de transición o tierras raras. Diversas perovskitas cuentan con propiedades de alta MIEC que permiten obtener valores elevados de permeación de oxígeno [106,107]. Así, las composiciones de tipo  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$  son habituales en

materiales de tipo MIEC. La capacidad de introducir dopantes en los sitios A y B de las perovskitas permite modificar sus propiedades y adaptarlas a distintas aplicaciones, mejorando su conductividad y estabilidad.

La utilización de materiales compuestos con dos fases (comúnmente llamados *composites*, del inglés), en la que una de ellas provee conductividad iónica y la otra electrónica, aporta soluciones en las que se combinan las propiedades ventajosas de cada uno de estos materiales. Por ejemplo, se pueden utilizar compuestos mixtos en los que se aprovecha la alta permeación de las perovskitas y la estabilidad en condiciones adversas de las fluoritas [108–110].

La permeación de oxígeno de estos materiales está marcada por diversos factores: las condiciones de operación, las propiedades de los materiales empleados, y las dimensiones de las membranas. Así, las estrategias para optimizar su rendimiento pasan por la actuación sobre varios aspectos:

- La permeación de oxígeno depende directamente de la temperatura, por lo que los mayores valores de permeación se alcanzan a temperaturas elevadas. Sin embargo, el aumento de la temperatura por encima de los 900°C supone un elevado coste en los materiales para la construcción de los módulos de membranas y los costes energéticos. Por ello, las temperaturas más comunes en las aplicaciones de estos materiales se hallan en el rango de 800 – 900°C, aunque se trabaja en la disminución de las temperaturas de operación.
- El incremento en el gradiente de presión parcial de oxígeno da lugar a un aumento en la fuerza impulsora, y con ello permite aumentar la permeación. En este ámbito, se puede operar a presión en la cámara de alimentación [111]. Adicionalmente, se utilizan gases de arrastre en la cámara de permeado, que facilita la desorción del oxígeno en la superficie de la membrana. También se puede generar un vacío en la cámara de permeación, aumentando con ello la diferencia de presión parcial.
- El dopaje de los materiales con distintos cationes puede aportar mejoras sobre las conductividades iónicas y electrónicas. En el caso de las perovskitas, presentan una elevada conductividad electrónica, por tanto,

la mejora de la conductividad iónica puede mejorar su permeación. La inclusión de dopantes que inducen la presencia de más vacantes de oxígeno aumenta la conductividad iónica en este tipo de materiales. Para los materiales con baja conductividad electrónica, como las fluoritas, se puede mejorar este parámetro mediante la adición de varios elementos que dan lugar a la formación de caminos electrónicos a través de los límites de grano [105]

- La reducción del espesor de las membranas conlleva un incremento de la permeación hasta alcanzar el valor de espesor característico  $L_c$ . La utilización de membranas de tipo asimétrico permite la reducción del espesor de las membranas empleadas. En esta configuración, una capa fina y densa del material de la membrana es depositada sobre un soporte poroso que le confiere estabilidad mecánica y permite la difusión del gas a su través [112,113].
- En los casos en los que la limitación de la permeación se deba a las reacciones superficiales, la modificación de la superficie de la membrana puede incrementar la permeación de estos materiales. Para ello, se usan distintos medios para incrementar el área superficial de estos materiales y para la activación catalítica que actúe sobre las reacciones superficiales. Estos medios pasan por la deposición de capas porosas [107] o de partículas [114] sobre la membrana, o la infiltración catalítica sobre soportes porosos [115]. A su vez, la activación catalítica permite la utilización de estos materiales en reactores de membrana con diversas aplicaciones de conversión de hidrocarburos ligeros [116]
- Generalmente, las reacciones que tienen lugar en reactores de membrana con OTM se producen en presencia de componentes como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , o atmósferas reductoras, en las que los materiales de las membranas resultan inestables [117–119]. La modificación de la superficie también se puede usar para aplicar capas protectoras que otorgan estabilidad química a los materiales en estos ambientes [120–123].

### 2.3.1.3 Aplicaciones de las membranas de transporte de oxígeno – reactores de membrana

Las membranas de transporte de oxígeno se pueden aplicar en distintos ámbitos, como la producción de oxígeno de alta pureza para distintos procesos industriales y energéticos, así como en sistemas de reactores de membrana, en los que sirven para alimentar o retirar oxígeno de manera selectiva en procesos que se ven favorecidos por la dosificación controlada de oxígeno o por el desplazamiento del equilibrio que produce la retirada del mismo.

#### 2.3.1.3.1 Producción de oxígeno

La de producción de oxígeno es una de las industrias químicas más significativas a nivel mundial, siendo el oxígeno un reactivo de importancia en distintas industrias, principalmente: metalúrgica, producción energética, síntesis química. Se espera un fuerte crecimiento de la demanda de oxígeno en los años venideros, dirigido a su utilización en la generación de energía en procesos que minimizan las emisiones de carbono mediante los procesos de captura y almacenamiento de carbono (*carbon capture and storage: CCS*)[124]. La industria de producción de oxígeno se caracteriza por su producción mayoritariamente local; es decir, se produce el oxígeno en unidades cercanas al proceso donde se requiere. Por ello, las tecnologías de producción han de adaptarse a la escala y pureza requeridas por los procesos donde a los que destina el oxígeno.

La producción mayoritaria de oxígeno se realiza mediante los procesos de destilación criogénica. La principal contrapartida de esta tecnología es que tiene unos costes y consumos energéticos elevados, asociados a la operación a temperaturas bajas ( $-200^{\circ}\text{C}$ ) y presiones elevadas. Por ello, este tipo de tecnologías sólo resultan rentables a gran escala, produciendo entre 30000 – 50000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  (9000 – 15000 t/día) de oxígeno con pureza superior al 99% [125].

Las tecnologías basadas en la adsorción de  $\text{N}_2$  del aire (*pressure swing adsorption, PSA*) emplean adsorbentes como zeolitas o tamices moleculares para retener selectivamente el  $\text{N}_2$ . La tecnología de PSA es la alternativa más empleada cuando

se requieren producciones de hasta 10000 Nm<sup>3</sup>/h con purezas por debajo del 95% [126].

El desarrollo de las membranas cerámicas de transporte de oxígeno permitiría el desarrollo de aplicaciones para la producción de O<sub>2</sub> con una pureza de hasta el 100% y unos costes energéticos inferiores a los de los procesos criogénicos. Existen varios proyectos piloto empleando estas tecnologías, como los desarrollados por *Air Products* [127,128] y *Praxair* [129], estando estas tecnologías en una etapa de demostración [130].

### 2.3.1.3.2 Procesos de generación de energía

Las OTM pueden adaptarse en distintas etapas de los procesos de producción de energía a partir de combustibles fósiles, disminuyendo las emisiones de carbono asociadas a estos procesos mediante estrategias de CCS [131](Figura 2.11).

En la tecnología de oxidación, se produce una corriente de oxígeno de alta pureza como oxidante en el proceso de combustión, obteniéndose un gas que contiene mayoritariamente CO<sub>2</sub> y agua. Esto permite la separación, captura y almacenaje del CO<sub>2</sub>, minimizando su emisión. Este proceso permite la integración de OTM para la producción del oxígeno con la pureza requerida [132]. La presencia de CO<sub>2</sub>, agua, y otros elementos como SO<sub>x</sub>, haría necesaria la utilización de OTM que tengan estabilidad en estas condiciones.

Otras alternativas para la implementación de estrategias de CCS son las de post y pre-combustión. En la post-combustión, se requieren de unidades de separación de CO<sub>2</sub> para tratar el gas producido. Generalmente, esto se lleva a cabo mediante la absorción en aminas o en procesos de *looping* con calcio, en las que el CO<sub>2</sub> queda absorbido por estos compuestos, siendo recuperado en la regeneración por desorción térmica. En la aproximación de pre-combustión, se produce la gasificación del combustible, seguida de unidades de WGS, generando un gas rico en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La separación del CO<sub>2</sub> se produciría antes de la combustión.

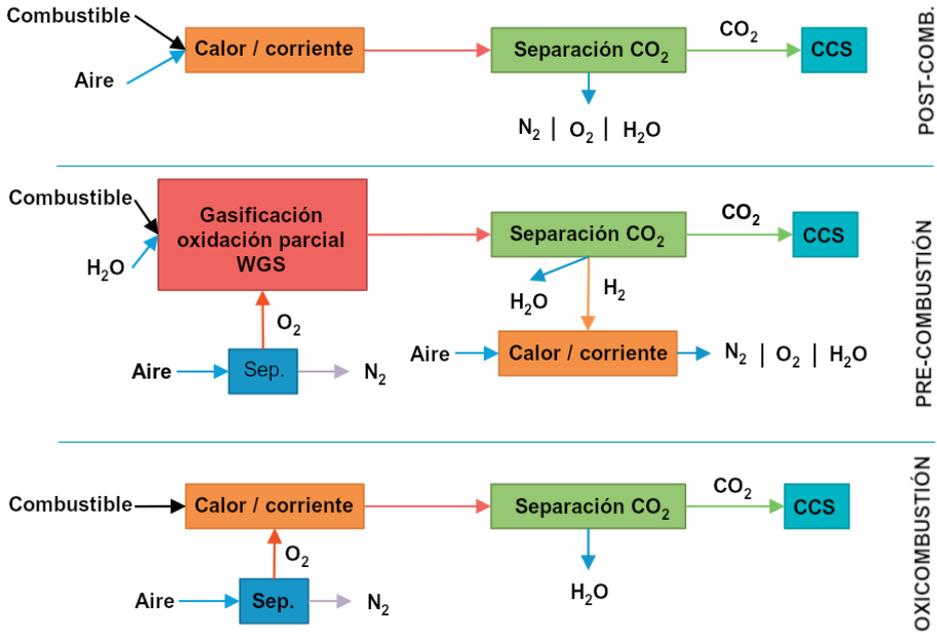


Figura 2.11. Estrategias para la integración de procesos de CCS en centrales térmicas de generación de energía. Adaptada de la referencia [131].

La aplicación de OTM tiene cabida en los procesos de oxicomcombustión y de pre-combustión, en los que se requiere una unidad de separación de aire cercana a la planta.

### 2.3.1.3.3 Procesos químicos

Las OTM pueden integrarse en reactores de membrana en diversas reacciones oxidativas, en las que las membranas actúan como distribuidoras o extractoras de oxígeno. En este tipo de reactores, las OTM aportan ciertas características ventajosas:

1. Permiten utilizar aire como fuente de oxígeno, sin la presencia en los productos de reacción de N<sub>2</sub> o NO<sub>x</sub>. La integración de las etapas de separación de aire y reacción en una sola unidad conlleva menores costes de construcción y operación.

2. La alimentación de oxígeno de manera controlada conlleva la presencia de oxígeno en concentraciones bajas, con lo que se pueden alcanzar mayores selectividades en reacciones oxidativas.
3. Evitan la necesidad de mezclar previamente las corrientes de oxígeno e hidrocarburos, permitiendo la operación en condiciones más seguras al no generarse mezclas explosivas ni puntos calientes como sucede en el caso de la coalimentación.

Entre las reacciones en las que se pueden emplear las OTM como distribuidor de oxígeno, se encuentran las siguientes:

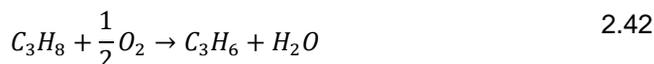
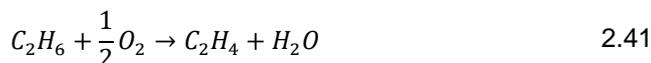
- Reacciones de reformado autotérmico de hidrocarburos [133]
- Oxidación parcial de metano (POX) para la producción de gas de síntesis [134]



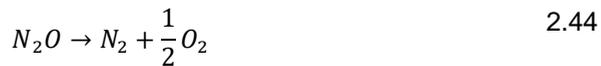
- Acoplamiento oxidativo de metano (OCM) para la producción de etano y etileno [135–137]



- Deshidrogenación oxidativa de alcanos. Producción de etileno y propileno mediante las reacciones de deshidrogenación de etano y propano [138–140]:



Mediante los reactores de membrana con OTM, también se pueden llevar a cabo reacciones en las que el oxígeno es uno de los productos de reacción. La retirada del  $O_2$  producido a través de la membrana permite el desplazamiento del equilibrio hacia los productos, pudiéndose aplicar a reacciones con limitaciones por equilibrio como la de *water splitting* (2.43), la descomposición de  $N_2O$  (2.44), o la descomposición de  $CO_2$  (2.45).



La utilización de reactores catalíticos de membrana con OTM permite la integración de varios tipos de reacciones en un único reactor, teniendo lugar cada una de las reacciones en uno de los lados de la membrana. Así, se pueden llevar a cabo dos reacciones de manera simultánea, siendo una de ellas en la que se produce el oxígeno, que pasa a través de la membrana para ser consumido como reactivo en la otra cámara de reacción. La Figura 2.12 ilustra este concepto, que se ha probado en distintos trabajos de investigación en los que se acoplaron las reacciones de POX u OCM con las de *water splitting* [141,142], descomposición de  $N_2O$  [143] y la descomposición de  $CO_2$  [144,145].

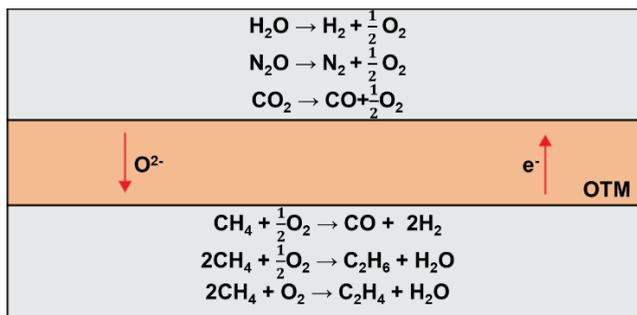


Figura 2.12. Integración de reacciones de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$ , y reacciones oxidativas de hidrocarburos en reactores de membrana con OTM.

## 2.4 Procesos a alta presión para la producción de hidrógeno

La necesidad histórica para el desarrollo de procesos a alta presión nace con dos principales tecnologías: en primer lugar, la transformación de la energía interna del vapor de agua a alta presión a energía cinética, con la invención del motor de vapor, y también, por el desplazamiento del equilibrio en reacciones en fase gas a alta presión para la síntesis de productos como el amoníaco. El requerimiento de operación a cada vez mayores presiones conllevó el desarrollo de equipamientos adecuados, como bombas, compresores, intercambiadores de calor, tuberías, racores y sistemas de sellado, y especialmente de reactores y recipientes donde llevar a cabo estos procesos. De vital importancia para el avance en este tipo de procesos fue también la aparición de aceros de elevada ductilidad capaces de ofrecer la resistencia necesaria para el diseño de estos equipos [146].

En la actualidad, los procesos industriales a alta presión se encuentran ampliamente desarrollados, como se muestra en la Figura 2.13. En el campo de las industrias energética, química y petroquímica, una gran variedad de procesos se lleva a cabo a alta presión, aprovechando los efectos de la presión sobre el equilibrio termodinámico, las propiedades de los fluidos, los fenómenos interfaciales y los fenómenos de transporte para obtener mejores rendimientos y hacerlos viables y más eficientes. Entre los procesos más extendidos se encuentran la síntesis de amoníaco, que se lleva a cabo en unas condiciones de entre 150 – 250 bar y 350 – 550°C [147], la síntesis de metanol en el rango de 50

– 150 bar y 250 – 300°C [148], o el hidrocraqueo en refinería, que se lleva a cabo a presiones de entre 200 – 300 bar y a 400°C [149].

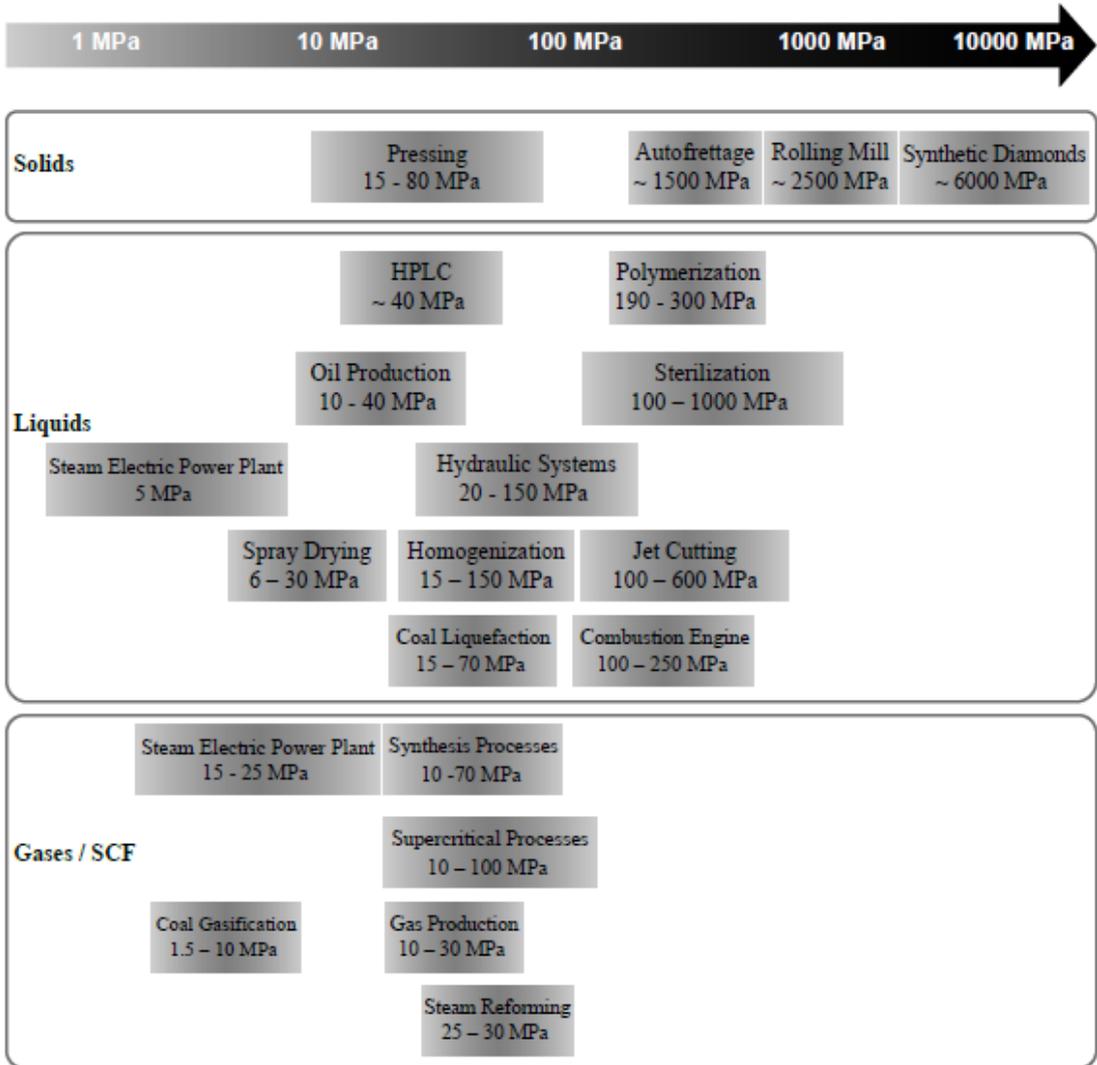


Figura 2.13. Presiones de operación en procesos de alta presión actuales. Reproducido de la referencia [146].

### 2.4.1 Procesos con fluidos supercríticos

El incremento de la presión de proceso da lugar a la reducción de la distancia entre las moléculas de sólidos, líquidos y gases. La reducción de estas distancias afecta

el comportamiento de las fases y las propiedades de transporte en el sistema. Las propiedades y comportamientos de los sistemas pueden fluctuar de manera importante con la variación de la presión, especialmente en las condiciones cercanas al punto crítico. En estas condiciones, las propiedades de transporte de los fluidos tienen una variabilidad muy alta, por lo que cambios ligeros de las condiciones de presión y temperatura pueden alterar de manera significativa el comportamiento del sistema.

El estado de fluido supercrítico se alcanza cuando las condiciones de  $P$  y  $T$  superan los valores del punto crítico ( $P_c$ ,  $T_c$ ) de un fluido. En estas condiciones, el fluido existe como una única fase que presenta varias de las propiedades ventajosas tanto del líquido como del gas: teniendo la suficiente densidad para actuar como disolvente de otros compuestos, con una difusividad superior a la de los líquidos y una menor viscosidad, favoreciendo el transporte de materia. La alta compresibilidad de los fluidos en esta región permite el ajuste de la densidad y la capacidad como disolvente del fluido mediante cambios pequeños en la presión [150].

Las propiedades como disolventes de los fluidos supercríticos han capacitado el desarrollo de tecnologías en las que se utilizan agua y  $\text{CO}_2$  supercríticos como disolventes, sustituyendo a otros disolventes más tóxicos y nocivos medioambientalmente, teniendo una relevancia importante en el ámbito de la química sostenible [151].

Los procesos en agua supercrítica tienen aplicación en diversos campos relacionados con la química sostenible. Este medio puede emplearse en el tratamiento de corrientes residuales urbanas e industriales [152,153], el reciclaje de polímeros [154–156], la producción de biocombustibles [157–159], o la producción de hidrógeno o gas de síntesis a partir de biomasa [160–162].

La gasificación de biomasa en agua supercrítica tiene lugar mediante tres reacciones principales: reformado con vapor (2.46), WGS (2.47), y metanación (2.48), produciendo una corriente de gas rico en  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_x$  y  $\text{CH}_4$ .



La gasificación en agua supercrítica presenta características ventajosas respecto a otras tecnologías de producción de hidrógeno [163]: en condiciones supercríticas, la alta severidad permite la descomposición rápida de la biomasa, minimizando también la formación de residuos sólidos en el proceso. La miscibilidad de los compuestos orgánicos en agua supercrítica permite llevar a cabo las reacciones de gasificación en biomasa con alto contenido de humedad, eliminando la necesidad de secar esta materia y con ello reduciendo el coste energético del proceso. Asimismo, la operación a alta presión facilita la purificación del hidrógeno producido y reduce los costes asociados a su compresión para el almacenamiento.

Con todo ello, la gasificación en agua supercrítica resulta una tecnología atractiva y que podría tener un coste competitivo frente a otras tecnologías convencionales [164]. Pese a ello, el desarrollo de esta tecnología a escala comercial requiere solventar ciertos inconvenientes que pasan por la complejidad técnica para la alimentación de la biomasa, con un alto contenido en sólidos, la formación de residuos sólidos que pueden dar lugar al taponamiento del reactor y la posible corrosión de los materiales en estas condiciones, así como el desarrollo de catalizadores que maximicen el rendimiento a hidrógeno y permitan la operación en rangos de temperatura asumibles [165].

#### **2.4.2 Producción de hidrógeno a presión mediante reactores de membrana**

El desarrollo de reactores de membrana que operan a presión trata de aprovechar los efectos de la presión sobre el aumento de la fuerza impulsora de la separación, la diferencia de potencial químico entre ambos lados de la membrana, y por tanto

de la permeabilidad de la membrana, favoreciendo la extracción selectiva de alguno de los productos de reacción.

La tecnología de los reactores de membrana se puede aplicar en la reacción de reformado con vapor de metano para la producción de hidrógeno:



La separación del hidrógeno producido en la reacción mediante membranas selectivas para el hidrógeno permite desplazar el equilibrio termodinámico, y con ello aumentar la conversión de  $CH_4$ . Para este tipo de procesos, las membranas utilizadas suelen ser de tipo metálico, generalmente de Pd o aleaciones Pd/Ag [166]. Sin embargo, este tipo de membranas no consigue la conversión total de  $CH_4$  ni la separación de todo el  $H_2$  producido [167,168]. La presurización de este tipo de reactores tiene efectos positivos sobre la conversión y separación de hidrógeno, el efecto positivo que la separación del hidrógeno tiene al desplazar el equilibrio es mayor que el efecto negativo sobre la termodinámica al aumentar la presión de operación [169,170].

Frente a la utilización de membranas de tipo metálico, la utilización de membranas cerámicas con conductividad protónica es capaz de solventar las limitaciones de conversión y separación del hidrógeno producido, siendo una alternativa prometedora para la obtención de hidrógeno mediante el reformado de  $CH_4$  por su elevada eficiencia, al integrar la producción de hidrógeno mediante las reacciones de reformado y WGS con una conversión total, y la purificación y presurización del hidrógeno en una sola unidad [171,172]

Los materiales cerámicos con conductividad protónica permiten la separación selectiva de hidrógeno a temperaturas superiores a  $500^\circ C$ . Estos materiales sólo producen el transporte protónico a su través, por lo que para la compensación del transporte de cargas requieren de la aplicación de una diferencia de potencial entre ambas caras de la membrana. El mecanismo de transporte protónico ocurre siguiendo el mecanismo de Grotthuss asistido por moléculas de agua [173,174].

La conductividad protónica se observa en distintos tipos de materiales. En general, los óxidos cerámicos de tipo perovskita con una fórmula general  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , donde la posición A se ocupa por Ba o Sr y la posición B por Zr, Tb, Ce o Th, presentan las conductividades protónicas más altas, superiores a los  $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ , menores energías de activación para el transporte protónico, y valores más negativos de entalpía de hidratación [175]. Concretamente, los materiales cerámicos como  $SrCeO_3$ ,  $BaCeO_3$ , o  $SrZrO_3$  se encuentran entre los materiales cerámicos con conductividad protónica a alta temperatura más estudiados. Los materiales basados en Zr son preferidos respecto a los de Ce para su utilización en procesos con presencia de  $CO_2$ , al tener una mayor estabilidad química en ambientes reductores. Sin embargo, estos presentan una mayor resistencia de borde de grano, y requieren de altas temperaturas en su sinterización para obtener estructuras densas. La utilización de compuestos con mezclas de  $BaCeO_3$  y  $BaZrO_3$  puede compensar las desventajas que presentan estos materiales por separado, y ha sido estudiada y desarrollada por diversos grupos de investigación [176–179]. Otros materiales con conductividad protónica son los óxidos de tierras raras, ortoniobatos, tantalatos, fosfatos o pirocloros [175], que sin embargo presentan menores flujos de permeación de hidrógeno. El desarrollo de materiales compuestos, con un material que aporta conductividad electrónica y otro que aporta conductividad protónica, se ha estudiado en los últimos años, con resultados prometedores en cuanto a los valores de permeación [180,181].

La utilización de materiales cerámicos con conductividad protónica en reactores de membrana se ha estudiado para distintos procesos, en los que esta tecnología aporta ventajas sobre los reactores convencionales de lecho fijo. Entre las aplicaciones de estas tecnologías se encuentran la reacción de deshidroaromatización de metano, con alta estabilidad y selectividad a benceno [182,183], la síntesis electrocatalítica de amoníaco [184,185] o la reacción de reformado catalítico de metano [171,172].

En 2017, Serra, Kjølseth *et al.*, propusieron un desarrollo de un reformador de membrana protónica (*protonic membrane reformer*, PMR) mediante un diseño compacto que integra la reacción de reformado con vapor, separación y

presurización del H<sub>2</sub> con una optimización del balance energético [172]. En este trabajo, se consiguió la conversión total del CH<sub>4</sub> alimentado, separando el 99% del hidrógeno producido, y a su vez comprimiéndolo hasta 50 barg por medio de compresión electroquímica. El PMR descrito en este trabajo utiliza una membrana conductora protónica de BZCY densa situada entre dos electrolitos porosos de BZCY y Ni. Este esquema produce 4 procesos de manera simultánea (Figura 2.14 a): (i) se extrae el hidrógeno de la cámara de reformado, desplazando el equilibrio hacia la conversión total del CH<sub>4</sub>, (ii) suministra el calor necesario para la reacción endotérmica de reformado mediante la aplicación de corriente a la membrana, que actúa como separador y compresor (Figura 2.14 b), (iii) produce la compresión del hidrógeno separado en la cámara de permeado y (iv) produce hidrógeno con alta pureza. Este sistema permitiría la producción de hidrógeno a alta presión con una alta eficiencia y flexibilidad. Por ejemplo, podría producir hasta casi 8 kg H<sub>2</sub>/(dia·m<sup>2</sup>) a 200 bar con una eficiencia superior al 75%.

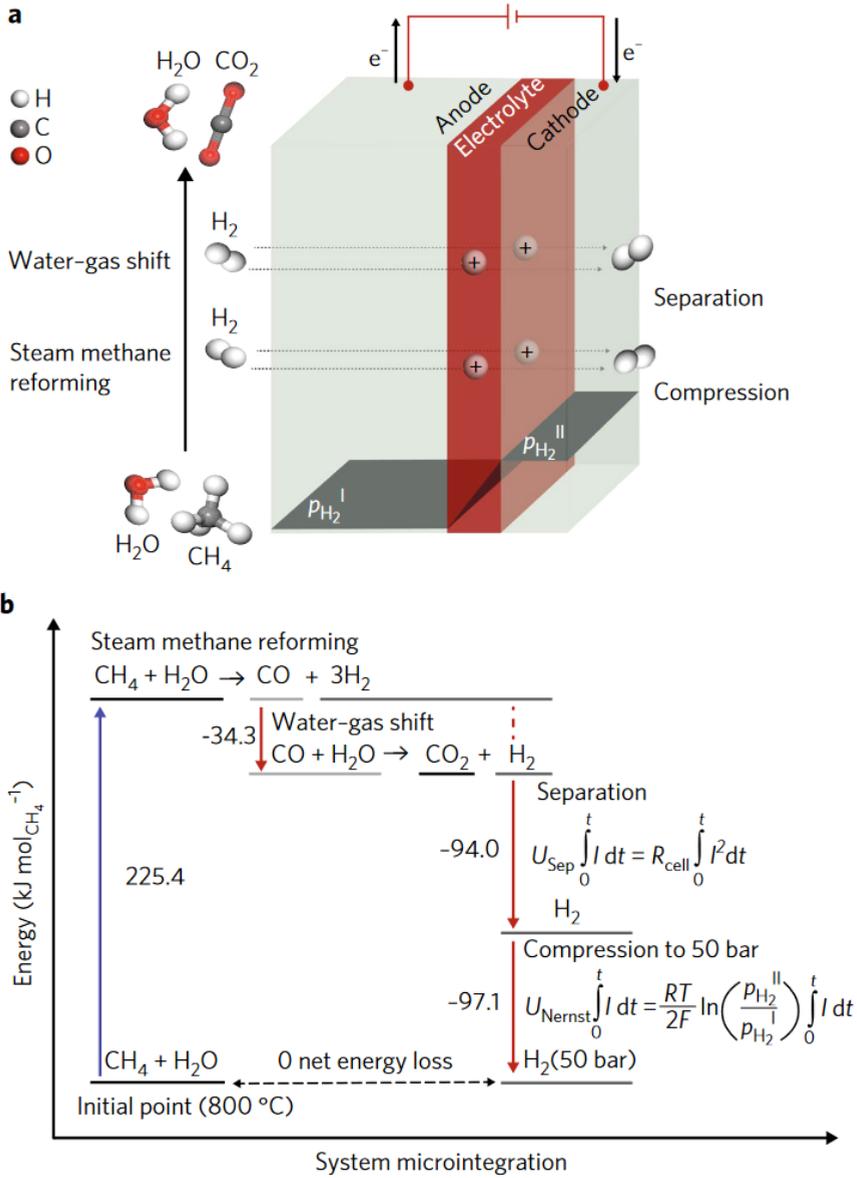


Figura 2.14. Esquema del reformador de membrana protónica.

## 2.5 Referencias

- [1] L. Capuano, International Energy Outlook 2020 (IEO2020), 2020. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/> (accessed March 4, 2021).
- [2] International Atomic Energy Agency, Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050, 2020.
- [3] Achieving net-zero emissions by 2050 – World Energy Outlook 2020 – Analysis - IEA, (n.d.). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020/achieving-net-zero-emissions-by-2050> (accessed March 4, 2021).
- [4] European Union. Procedure 2019/2582(RSP). Resolution on climate change – a European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy in accordance with the Paris Agreement, n.d. [https://oeil.secure.europarl.europa.eu/oeil/popups/ficheprocedure.do?lang=en&reference=2019/2582\(RSP\)](https://oeil.secure.europarl.europa.eu/oeil/popups/ficheprocedure.do?lang=en&reference=2019/2582(RSP)) (accessed March 4, 2021).
- [5] EUR-Lex - 52020DC0301 - A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, (n.d.). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301> (accessed March 4, 2021).
- [6] Hoja de Ruta del Hidrógeno, (n.d.). <https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/hoja-de-ruta-del-hidrogeno-renovable.aspx> (accessed March 4, 2021).
- [7] El Gobierno aprueba la “Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable,” (n.d.). <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-noticias/el-gobierno-aprueba-la-hoja-de-ruta-del-hidrogeno-una-apuesta-por-el-hidrogeno-renovable/tcm:30-513814> (accessed March 4, 2021).
- [8] Hydrogen Europe, CLEAN HYDROGEN MONITOR 2020, 2020. <https://hydrogeneurope.eu/node/1691> (accessed March 4, 2021).
- [9] International Energy Agency (IEA), The Future of Hydrogen, Paris, 2019. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>.
- [10] International Energy Agency (IEA), IEA, Global demand for pure hydrogen, 1975-2018, (2020). <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-demand-for-pure-hydrogen-1975-2018>.
- [11] EG&G Technical Services Inc., Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), 2004. <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/FCHandbook7.pdf> (accessed April 12, 2021).
- [12] IRENA, Green hydrogen: A guide to policy making, (n.d.). /publications/2020/Nov/Green-hydrogen (accessed March 4, 2021).
- [13] G. Cipriani, V. Di Dio, F. Genduso, D. La Cascia, R. Liga, R. Miceli, G. Ricco Galluzzo, Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 8482–8494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.174>.
- [14] L.E. Brecher, S. Spewock, C.J. Warde, The Westinghouse Sulfur Cycle for the thermochemical decomposition of water, Int. J. Hydrogen Energy. 2 (1977) 7–15. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(77\)90061-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(77)90061-1).
- [15] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, Int. J. Hydrogen Energy. 27 (2002) 991–1022. <https://doi.org/10.1016/S0360->

- 3199(02)00022-8.
- [16] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>.
- [17] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- [18] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, COM(2016) 767:Propuesta de directiva relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables., 2016. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:52016PC0767R\(01\)&from=ES](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:52016PC0767R(01)&from=ES) (accessed March 29, 2021).
- [19] International Energy Agency (IEA), Renewables 2020, 2020. <https://www.iea.org/reports/renewables-2020> (accessed March 29, 2021).
- [20] International Energy Agency (IEA), Global biofuel production 2010-2025 compared to consumption in the Sustainable Development Scenario, (2020). <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-biofuel-production-2010-2025-compared-to-consumption-in-the-sustainable-development-scenario> (accessed March 29, 2021).
- [21] Renewable fuels association, Annual fuel ethanol production. U.S. and World ethanol production, (n.d.). <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/> (accessed December 20, 2020).
- [22] International Energy Agency (IEA), Market Report Series Renewables 2018 Analysis and Forecast to 2023, Int. Energy Agency. (2018) 211. <https://www.iea.org/reports/renewables-2018>.
- [23] F. Dalena, A. Senatore, A. Iulianelli, L. Di Paola, M. Basile, A. Basile, Ethanol from biomass: Future and perspectives, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811458-2.00002-X>.
- [24] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, DIRECTIVA 2014/94/UE relativa a la implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos., 2014. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32014L0094> (accessed March 29, 2021).
- [25] B.V. Ayodele, M.A. Alsaffar, S.I. Mustapa, An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks, *J. Clean. Prod.* 245 (2020) 118857. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118857>.
- [26] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi, Bioethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today, *Trends Biotechnol.* 24 (2006) 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2006.10.004>.
- [27] J. Daniell, M. Köpke, S.D. Simpson, Commercial biomass syngas fermentation, 2012. <https://doi.org/10.3390/en5125372>.
- [28] S. Mohapatra, R.C. Ray, S. Ramachandran, Bioethanol From Biorenewable Feedstocks: Technology, Economics, and Challenges, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813766-6.00001-1>.
- [29] J.M. Neto, A. Komesu, L.H. da S. Martins, V.O.O. Gonçalves, J.A.R. de Oliveira, M. Rai, Third generation biofuels: An overview, in: *Sustain. Bioenergy Adv. Impacts*,

- Elsevier, 2019: pp. 283–298. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817654-2.00010-1>.
- [30] S. Freni, Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells, *J. Power Sources.* 94 (2001) 14–19. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00593-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00593-0).
- [31] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 132–148. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.023>.
- [32] G. Nahar, V. Dupont, Recent advances in hydrogen production via autothermal reforming process (ATR): A review of patents and research articles, *Recent Patents Chem. Eng.* 6 (2013) 8–42. <https://doi.org/10.2174/2211334711306010003>.
- [33] V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos, Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts, *J. Power Sources.* 145 (2005) 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.041>.
- [34] V. Subramani, C. Song, Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming, in: *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, 2008: pp. 65–106. <https://doi.org/10.1039/b602364a>.
- [35] S. Sun, W. Yan, P. Sun, J. Chen, Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production, *Energy.* 44 (2012) 911–924. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.059>.
- [36] J. St-Pierre, PEMFC contaminant tolerance limit-CO in H<sub>2</sub>, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4208–4211. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.061>.
- [37] L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4094–4123. <https://doi.org/10.1021/cr2000114>.
- [38] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review, *Energy and Fuels.* 19 (2005) 2098–2106. <https://doi.org/10.1021/ef0500538>.
- [39] L. Lin, M. Lai, H. Li, F. Tian, Y. Chen, J. Sun, J.M. Lin, Investigation of carbon deposition induced by pyrolytic decomposition of ethylene, *RSC Adv.* 7 (2017) 29639–29644. <https://doi.org/10.1039/c7ra04282e>.
- [40] R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano, G. Muñoz, L. Daza, Nickel and cobalt as active phase on supported zirconia catalysts for bio-ethanol reforming: Influence of the reaction mechanism on catalysts performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 8921–8928. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.021>.
- [41] J. Llorca, V.C. Corberán, N.J. Divins, R.O. Fraile, E. Taboada, Hydrogen from Bioethanol, in: *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier, 2013: pp. 135–169. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00007-6>.
- [42] E. Vesselli, G. Comelli, R. Rosei, S. Freni, F. Frusteri, S. Cavallaro, Ethanol autothermal reforming on rhodium catalysts and initial steps simulation on single crystals under UHV conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 281 (2005) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.020>.
- [43] S. Velu, N. Satoh, C.S. Gopinath, K. Suzuki, Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production, *Catal. Letters.* 82 (2002) 145–152. <https://doi.org/10.1023/A:1020516830768>.

- [44] I.A.C. Ramos, T. Montini, B. Lorenzut, H. Troiani, F.C. Gennari, M. Graziani, P. Fornasiero, Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO<sub>2</sub>/YSZ (M = Ru, Pd, Ag) nanocomposites, *Catal. Today*. 180 (2012) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.068>.
- [45] A. Ciftci, D.A.J.M. Ligthart, P. Pastorino, E.J.M. Hensen, Nanostructured ceria supported Pt and Au catalysts for the reactions of ethanol and formic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.029>.
- [46] A.M. da Silva, K.R. de Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, Steam and CO<sub>2</sub> reforming of ethanol over Rh/CeO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.030>.
- [47] A. Gutierrez, R. Karinen, S. Airaksinen, R. Kaila, A.O.I. Krause, Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 8967–8977. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.129>.
- [48] B. Zhang, W. Cai, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 4377–4386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.022>.
- [49] M. Bilal, S.D. Jackson, Steam reforming of ethanol at medium pressure over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of temperature and catalyst deactivation, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2043–2051. <https://doi.org/10.1039/c2cy20267k>.
- [50] V. Fierro, O. Akdim, C. Mirodatos, On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts, *Green Chem.* 5 (2003) 20–24. <https://doi.org/10.1039/b208201m>.
- [51] J.L. Contreras, J. Salmones, J.A. Colín-Luna, L. Nuño, B. Quintana, I. Córdova, B. Zeifert, C. Tapia, G.A. Fuentes, Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review), *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 18835–18853. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.072>.
- [52] S. Ogo, Y. Sekine, Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review, *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106238. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>.
- [53] A.F. Lucredio, J.D.A. Bellido, A. Zawadzki, E.M. Assaf, Co catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method, *Fuel*. 90 (2011) 1424–1430. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.036>.
- [54] H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan, Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts, *Catal. Today*. 129 (2007) 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.11.028>.
- [55] S.S.Y. Lin, D.H. Kim, S.Y. Ha, Hydrogen production from ethanol steam reforming over supported cobalt catalysts, *Catal. Letters*. 122 (2008) 295–301. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9375-3>.
- [56] C.P. Rodrigues, V.T. da Silva, M. Schmal, Partial oxidation of ethanol over cobalt oxide based cordierite monolith catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.027>.
- [57] S.M. De Lima, A.M. Da Silva, L.O.O. Da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, Study of catalyst deactivation and reaction

- mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst, *J. Catal.* 268 (2009) 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.025>.
- [58] M. Chen, C. Wang, Y. Wang, Z. Tang, Z. Yang, H. Zhang, J. Wang, Hydrogen production from ethanol steam reforming: Effect of Ce content on catalytic performance of Co/Sepiolite catalyst, *Fuel*. 247 (2019) 344–355. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.059>.
- [59] F. Cheng, V. Dupont, Steam Reforming of Bio-Compounds with Auto-Reduced Nickel Catalyst, *Catalysts*. 7 (2017) 114. <https://doi.org/10.3390/catal7040114>.
- [60] J.H. Song, S.J. Han, I.K. Song, Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol Over Mesoporous Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Catal. Surv. from Asia*. 21 (2017) 114–129. <https://doi.org/10.1007/s10563-017-9230-5>.
- [61] D.K. Liguras, K. Goundani, X.E. Verykios, Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts, *J. Power Sources*. 130 (2004) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.008>.
- [62] M.H. Youn, J.G. Seo, H. Lee, Y. Bang, J.S. Chung, I.K. Song, Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on metal oxides: Effect of support acidity, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.002>.
- [63] Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay, Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.049>.
- [64] M.C. Sanchez-Sanchez, R.M.N. Yerga, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, J.L.G. Fierro, Mechanistic aspects of the ethanol steam reforming reaction for hydrogen production on Pt, Ni, and PtNi catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010) 3873–3882. <https://doi.org/10.1021/jp906531x>.
- [65] A.C.W. Koh, W.K. Leong, L. Chen, T.P. Ang, J. Lin, B.F.G. Johnson, T. Khimyak, Highly efficient ruthenium and ruthenium-platinum cluster-derived nanocatalysts for hydrogen production via ethanol steam reforming, *Catal. Commun.* 9 (2008) 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.034>.
- [66] M. Cobo, D. Pieruccini, R. Abello, L. Ariza, L.F. Córdoba, J.A. Conesa, Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Long-term stability under favorable reaction conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 5580–5593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.044>.
- [67] M. Scott, M. Goeffroy, W. Chiu, M.A. Blackford, H. Idriss, Hydrogen production from ethanol over Rh-Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Top. Catal.* 51 (2008) 13–21. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9125-9>.
- [68] T. Nejat, P. Jalalinezhad, F. Hormozi, Z. Bahrami, Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 97 (2019) 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.025>.
- [69] A.D. Shejale, G.D. Yadav, Cu promoted Ni-Co/hydrotalcite catalyst for improved hydrogen production in comparison with several modified Ni-based catalysts via steam reforming of ethanol, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 11321–11332. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.052>.

- [70] Q. Shi, Z. Peng, W. Chen, N. Zhang, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supported Ni-Fe catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol, *J. Rare Earths.* 29 (2011) 861–865. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60556-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60556-X).
- [71] S. Andonova, C.N. de Ávila, K. Arishtirova, J.M.C. Bueno, S. Damyanova, Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol, *Appl. Catal. B Environ.* 105 (2011) 346–360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.029>.
- [72] A. Rodriguez-Gomez, A. Caballero, Bimetallic Ni-Co/SBA-15 catalysts for reforming of ethanol: How cobalt modifies the nickel metal phase and product distribution, *Mol. Catal.* 449 (2018) 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.011>.
- [73] D.R. Mullins, The surface chemistry of cerium oxide, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 42–85. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.12.001>.
- [74] H. Chen, H. Yu, G. Yang, F. Peng, H. Wang, J. Yang, Auto-thermal ethanol micro-reformer with a structural Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.077>.
- [75] W. Cai, F. Wang, E. Zhan, A.C. Van Veen, C. Mirodatos, W. Shen, Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming, *J. Catal.* 257 (2008) 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.009>.
- [76] D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841–3863. <https://doi.org/10.1021/cs5020755>.
- [77] E. V. Matus, D. V. Nefedova, V. V. Kuznetsov, V.A. Ushakov, O.A. Stonkus, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Effect of the support composition on the physicochemical properties of Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts and their activity in an autothermal methane reforming reaction, *Kinet. Catal.* 58 (2017) 610–621. <https://doi.org/10.1134/S0023158417050160>.
- [78] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro, Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO<sub>2</sub> Ni supported catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 31 (2006) 2193–2199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.02.024>.
- [79] W. Luo, A. Asthagiri, An ab initio thermodynamics study of cobalt surface phases under ethanol steam reforming conditions, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3379–3389. <https://doi.org/10.1039/c4cy00582a>.
- [80] A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, K.R. Souza, L. V. Mattos, F.B. Noronha, The effect of space time on Co/CeO<sub>2</sub> catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol, *Catal. Commun.* 11 (2010) 736–740. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.02.005>.
- [81] Z. Khila, I. Baccar, I. Jemel, A. Houas, N. Hajjaji, Energetic, exergetic and environmental life cycle assessment analyses as tools for optimization of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 17723–17739. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.225>.
- [82] C. Graschinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 10118–10124. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.182>.
- [83] G. Rabenstein, V. Hacker, Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming,

- partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis, *J. Power Sources*. 185 (2008) 1293–1304. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.010>.
- [84] S. Liu, K. Zhang, L. Fang, Y. Li, Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol, *Energy & Fuels*. 22 (2008) 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ef700614d>.
- [85] Z. Khila, I. Baccar, I. Jemel, N. Hajjaji, Thermo-environmental life cycle assessment of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol, *Energy Sustain. Dev.* 37 (2017) 66–78. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2016.12.003>.
- [86] P. Tippawan, A. Arpornwichanop, Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications, *Bioresour. Technol.* 157 (2014) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.113>.
- [87] Z. Khila, N. Hajjaji, M.-N. Pons, V. Renaudin, A. Houas, A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming processes, *Fuel Process. Technol.* 112 (2013) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.013>.
- [88] A.M. Karim, Y. Su, J. Sun, C. Yang, J.J. Strohm, D.L. King, Y. Wang, A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.041>.
- [89] D. Xiang, P. Li, X. Yuan, Process Modeling, Optimization, and Heat Integration of Ethanol Reforming Process for Syngas Production with High H<sub>2</sub>/CO Ratio, *Processes*. 7 (2019) 960. <https://doi.org/10.3390/pr7120960>.
- [90] D.D. Papadias, S.H.D. Lee, M. Ferrandon, S. Ahmed, An analytical and experimental investigation of high-pressure catalytic steam reforming of ethanol in a hydrogen selective membrane reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 2004–2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.042>.
- [91] R. Zacharias, S. Visentin, S. Bock, V. Hacker, High-pressure hydrogen production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 7943–7957. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.257>.
- [92] V. Subramani, C. Song, Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming, in: *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008: pp. 65–106. <https://doi.org/10.1039/b602364a>.
- [93] S. Cavallaro, S. Freni, Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 465–469. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00107-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00107-7).
- [94] A.I. Stankiewicz, Process Intensification: Transforming Chemical Engineering, *Chem. Eng. Prog.* 96 (2000) 22–33. [https://www.aisce.org/sites/default/files/docs/news/010022\\_cep\\_stankiewicz.pdf](https://www.aisce.org/sites/default/files/docs/news/010022_cep_stankiewicz.pdf).
- [95] X. Tan, K. Li, Applications of dense ceramic membrane reactors in selected oxidation and dehydrogenation processes for chemical production, in: *Handb. Membr. React.*, Elsevier Ltd, 2013: pp. 347–383. <https://doi.org/10.1533/9780857097347.2.347>.
- [96] K. Ghasemzadeh, A. Aghaeinejad-Meybodi, A. Basile, Polymeric Membrane Reactors, in: *Membr. React. Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2016: pp. 104–137. <https://doi.org/10.1002/9781118906842.ch6>.

- [97] A. Brunetti, P.F. Zito, L. Giorno, E. Drioli, G. Barbieri, Membrane reactors for low temperature applications: An overview, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 124 (2018) 282–307. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.002>.
- [98] W. Deibert, M.E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, W.A. Meulenbergh, Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications, *J. Memb. Sci.* 543 (2017) 79–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.016>.
- [99] A. Basile, M. De Falco, G. Iaquaniello, G. Centi, Part 1 Fundamental Studies on Membrane Reactor Engineering Membrane Reactors : The Technology State - of - the - Art and Future Perspectives, (n.d.).
- [100] M.L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande, R. Bredesen, Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors, *Membr. Sci. Technol.* 13 (2008) 401–458. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(07\)13010-2](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(07)13010-2).
- [101] J. García-Fayos, Development of ceramic MIEC membranes for oxygen separation: Application in catalytic industrial processes, Universitat Politècnica de València, 2017. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/86189>.
- [102] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation, *Membr. Sci. Technol.* 4 (1996) 435–528. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80013-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80013-1).
- [103] A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancón, D. Parfitt, J.A. Kilner, Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: Mechanistic insights from atomistic simulations, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2774–2789. <https://doi.org/10.1039/c0ee00717j>.
- [104] X. Dong, W. Jin, N. Xu, K. Li, Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10886–10902. <https://doi.org/10.1039/c1cc13001c>.
- [105] M. Balaguer, C. Solís, J.M. Serra, Structural-transport properties relationships on Ce 1- xLn xO 2-δ system (Ln = Gd, La, Tb, Pr, Eu, Er, Yb, Nd) and effect of cobalt addition, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7975–7982. <https://doi.org/10.1021/jp211594d>.
- [106] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>.
- [107] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenbergh, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-δ membranes, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.050>.
- [108] J.H. Joo, K.S. Yun, J.H. Kim, Y. Lee, C.Y. Yoo, J.H. Yu, Substantial Oxygen Flux in Dual-Phase Membrane of Ceria and Pure Electronic Conductor by Tailoring the Surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 14699–14707. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03392>.
- [109] W. Fang, F. Liang, Z. Cao, F. Steinbach, A. Feldhoff, A Mixed Ionic and Electronic Conducting Dual-Phase Membrane with High Oxygen Permeability, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 4847–4850. <https://doi.org/10.1002/anie.201411963>.
- [110] K.S. Yun, C.Y. Yoo, S.G. Yoon, J.H. Yu, J.H. Joo, Chemically and thermo-mechanically stable LSM-YSZ segmented oxygen permeable ceramic membrane,

- J. Memb. Sci. 486 (2015) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.049>.
- [111] E.M. Pfaff, A. Kaletsch, C. Broeckmann, Design of a Mixed Ionic/Electronic Conducting Oxygen Transport Membrane Pilot Module, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 455–463. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100447>.
- [112] W. Fang, Y. Zhang, J. Gao, C. Chen, Oxygen permeability of asymmetric membrane of functional La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCrF)-Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>(YSZ) supported on porous YSZ, *Ceram. Int.* 40 (2014) 799–803. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.070>.
- [113] C. Gaudillere, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Enhancing oxygen permeation through hierarchically-structured perovskite membranes elaborated by freeze-casting, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3828–3833. <https://doi.org/10.1039/c3ta14069e>.
- [114] A. Leo, S. Liu, J.C. Diniz da Costa, The enhancement of oxygen flux on Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) hollow fibers using silver surface modification, *J. Memb. Sci.* 340 (2009) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.022>.
- [115] L. Navarrete, C. Solís, J.M. Serra, Boosting the oxygen reduction reaction mechanisms in IT-SOFC cathodes by catalytic functionalization, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 16440–16444. <https://doi.org/10.1039/c5ta05187h>.
- [116] M.P. Lobera, S. Escolástico, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Ethylene production by ODHE in catalytically modified Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-γ</sub> membrane reactors, *ChemSusChem* 5 (2012) 1587–1596. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100747>.
- [117] J. Yi, M. Schroeder, T. Weirich, J. Mayer, Behavior of Ba(Co, Fe, Nb)O<sub>3-δ</sub> perovskite in CO<sub>2</sub>-containing atmospheres: Degradation mechanism and materials design, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6246–6253. <https://doi.org/10.1021/cm101665r>.
- [118] C. Niedrig, S. Taufall, M. Burriel, W. Menesklou, S.F. Wagner, S. Baumann, E. Ivers-Tiffée, Thermal stability of the cubic phase in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF)<sub>1</sub>, *Solid State Ionics* 197 (2011) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.010>.
- [119] M. Arnold, H. Wang, A. Feldhoff, Influence of CO<sub>2</sub> on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> membranes, *J. Memb. Sci.* 293 (2007) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.032>.
- [120] M. Balaguer, J. García-Fayos, C. Solís, J.M. Serra, Fast oxygen separation through SO<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-stable dual-phase membrane based on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4986–4993. <https://doi.org/10.1021/cm4034963>.
- [121] J. Garcia-Fayos, M. Balaguer, J.M. Serra, Dual-Phase Oxygen Transport Membranes for Stable Operation in Environments Containing Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide, *ChemSusChem* 8 (2015) 4242–4249. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500951>.
- [122] M. Balaguer, C. Solís, J.M. Serra, Study of the transport properties of the mixed ionic electronic conductor Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> + Co (x = 0.1, 0.2) and evaluation as oxygen-transport membrane, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2333–2343. <https://doi.org/10.1021/cm103581w>.
- [123] C. Solís, M. Balaguer, J. Garcia-Fayos, E. Palafox, J.M. Serra, Progress in Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-protective layers for improving the CO<sub>2</sub>-stability of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>O<sub>2</sub>-transport membranes, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 3747–3752. <https://doi.org/10.1039/d0se00324g>.

- [124] S. Smart, J.C. Diniz Da Costa, S. Baumann, W.A. Meulenber, Oxygen transport membranes: Dense ceramic membranes for power plant applications, in: *Adv. Membr. Sci. Technol. Sustain. Energy Environ. Appl.*, Elsevier Inc., 2011: pp. 255–292. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.2.255>.
- [125] M.J. Den Exter, W.G. Haije, J.F. Vente, Viability of ITM technology for oxygen production and oxidation processes: Material, system, and process aspects, in: *Inorg. Membr. Energy Environ. Appl.*, Springer New York, 2009: pp. 27–51. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-34526-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-34526-0_2).
- [126] M.J. Kirschner, A. Alekseev, S. Dowy, M. Grahl, L. Jansson, P. Keil, G. Lauer mann, M. Meilinger, W. Schmehl, H. Weckler, C. Windmeier, Oxygen, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017: pp. 1–32. [https://doi.org/10.1002/14356007.a18\\_329.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a18_329.pub2).
- [127] C.M. Woods, A. Maxson, ITM Update, n.d. [https://www.globalsyngas.org/uploads/eventLibrary/2014\\_13.2\\_Air\\_Products\\_Charles\\_Woods.pdf](https://www.globalsyngas.org/uploads/eventLibrary/2014_13.2_Air_Products_Charles_Woods.pdf) (accessed April 16, 2021).
- [128] C.F. Miller, J. Chen, M.F. Carolan, E.P. Foster, Advances in ion transport membrane technology for Syngas production, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2014: pp. 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.012>.
- [129] S. Kelly, Praxair's Oxygen Transport Membranes for Oxycombustion and Syngas Applications NT43088, in: *Proc. 2014 NETL CO2 Capture Technol. Meet.*, 2014. [https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/event-proceedings/2014/2014 NETL CO2 Capture/S-Kelly-PRAXAIR-Praxair-s-Oxygen-Transport-Membranes.pdf](https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/event-proceedings/2014/2014%20NETL%20CO2%20Capture/S-Kelly-PRAXAIR-Praxair-s-Oxygen-Transport-Membranes.pdf) (accessed April 16, 2021).
- [130] J. da Costa, S. Smart, J. Motuzas, S. Liu, D. Zhang, State of Art (SOTA) Report on Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation from Air, n.d. <https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/state-of-art-sota-report-on-dense-ceramic-membranes-for-oxygen-separation-from-air/> (accessed April 16, 2021).
- [131] J. Garcia-Fayos, V.B. Vert, M. Balaguer, C. Solís, C. Gaudillere, J.M. Serra, Oxygen transport membranes in a biomass/coal combined strategy for reducing CO2 emissions: Permeation study of selected membranes under different CO2-rich atmospheres, *Catal. Today* 257 (2015) 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.019>.
- [132] E. Portillo, B. Alonso-Fariñas, F. Vega, M. Cano, B. Navarrete, Alternatives for oxygen-selective membrane systems and their integration into the oxy-fuel combustion process: A review, *Sep. Purif. Technol.* 229 (2019) 115708. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115708>.
- [133] Y. Jin, Z. Rui, Y. Tian, Y.S. Lin, Y. Li, Autothermal reforming of ethanol in dense oxygen permeation membrane reactor, *Catal. Today* 264 (2016) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.002>.
- [134] J. Xue, L. Chen, Y. Wei, H. Wang, CO2-stable Ce0.9Gd0.1O2- $\Delta$ -perovskite dual phase oxygen separation membranes and the application in partial oxidation of methane to syngas, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.104>.
- [135] O. Czuprat, T. Schiestel, H. Voss, J. Caro, Oxidative coupling of methane in a BCFZ perovskite hollow fiber membrane reactor, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, American Chemical Society, 2010: pp. 10230–10236. <https://doi.org/10.1021/ie100282g>.

- [136] J. Garcia-Fayos, M.P. Lobera, M. Balaguer, J.M. Serra, Catalyst Screening for Oxidative Coupling of Methane Integrated in Membrane Reactors, *Front. Mater.* 5 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00031>.
- [137] D. Matras, A. Vamvakeros, S.D.M. Jacques, V. Middelkoop, G. Vaughan, M. Agote Aran, R.J. Cernik, A.M. Beale, In situ X-ray diffraction computed tomography studies examining the thermal and chemical stabilities of working Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes during oxidative coupling of methane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 18964–18975. <https://doi.org/10.1039/d0cp02144j>.
- [138] H. Wang, C. Tablet, T. Schiestel, J. Caro, Hollow fiber membrane reactors for the oxidative activation of ethane, *Catal. Today.* 118 (2006) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.093>.
- [139] M.P. Lobera, M. Balaguer, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Rare Earth-doped Ceria Catalysts for ODHE Reaction in a Catalytic Modified MIEC Membrane Reactor, *ChemCatChem.* 4 (2012) 2102–2111. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200212>.
- [140] Z. Wang, Z. Bian, N. Dewangan, J. Xu, S. Kawi, High-performance catalytic perovskite hollow fiber membrane reactor for oxidative propane dehydrogenation, *J. Memb. Sci.* 578 (2019) 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.012>.
- [141] Z. Cao, H. Jiang, H. Luo, S. Baumann, W.A. Meulenber, H. Voss, J. Caro, Simultaneous overcome of the equilibrium limitations in BSCF oxygen-permeable membrane reactors: Water splitting and methane coupling, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2012: pp. 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.018>.
- [142] W. Fang, F. Steinbach, Z. Cao, X. Zhu, A. Feldhoff, A Highly Efficient Sandwich-Like Symmetrical Dual-Phase Oxygen-Transporting Membrane Reactor for Hydrogen Production by Water Splitting, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 8648–8651. <https://doi.org/10.1002/anie.201603528>.
- [143] H. Jiang, H. Wang, F. Liang, S. Werth, S. Schirrmeyer, T. Schiestel, J. Caro, Improved water dissociation and nitrous oxide decomposition by in situ oxygen removal in perovskite catalytic membrane reactor, *Catal. Today.* 156 (2010) 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.027>.
- [144] C. Zhang, W. Jin, C. Yang, N. Xu, Decomposition of CO<sub>2</sub> coupled with POM in a thin tubular oxygen-permeable membrane reactor, *Catal. Today.* 148 (2009) 298–302. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.007>.
- [145] W. Jin, C. Zhang, X. Chang, Y. Fan, W. Xing, N. Xu, Efficient catalytic decomposition of CO<sub>2</sub> to CO and O<sub>2</sub> over Pd/mixed-conducting oxide catalyst in an oxygen-permeable membrane reactor, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3064–3068. <https://doi.org/10.1021/es702913f>.
- [146] R. Eggers, *Industrial High Pressure Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527652655>.
- [147] Ammonia Synthesis, in: *Synth. Nitrogen Prod.*, Springer US, 2006: pp. 163–198. [https://doi.org/10.1007/0-306-48639-3\\_6](https://doi.org/10.1007/0-306-48639-3_6).
- [148] L. Yang, X. Ge, Biogas and Syngas Upgrading, in: *Adv. Bioenergy*, Elsevier, 2016: pp. 125–188. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2016.09.003>.
- [149] J.G. Speight, Hydrocracking, in: *Refin. Futur.*, Elsevier, 2011: pp. 275–313. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2041-2.10009-8>.

- [150] C.A. Eckert, B.L. Knutson, P.G. Debenedetti, Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing, *Nature*. 383 (1996) 313–318. <https://doi.org/10.1038/383313a0>.
- [151] H. Machida, M. Takesue, R.L. Smith, Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy, *J. Supercrit. Fluids*. 60 (2011) 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.04.016>.
- [152] L. Qian, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, X. Tang, L. Wang, Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review, *Water Res.* 89 (2016) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.047>.
- [153] P.A. Marrone, Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction, *J. Supercrit. Fluids*. 79 (2013) 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.020>.
- [154] M. Čolnik, P. Kotnik, Ž. Knez, M. Škerget, Hydrothermal decomposition of polyethylene waste to hydrocarbons rich oil, *J. Supercrit. Fluids*. 169 (2021) 105136. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105136>.
- [155] M. Čolnik, Ž. Knez, M. Škerget, Sub- and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste, *Chem. Eng. Sci.* 233 (2021) 116389. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116389>.
- [156] M. Goto, Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids*. 47 (2009) 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.011>.
- [157] S. Nanda, J. Mohammad, S.N. Reddy, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels, *Biomass Convers. Biorefinery*. 4 (2014) 157–191. <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0097-z>.
- [158] S. Stucki, F. Vogel, C. Ludwig, A.G. Haiduc, M. Brandenberger, Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 535–541. <https://doi.org/10.1039/b819874h>.
- [159] E. Kıpçak, M. Akgün, Biofuel production from olive mill wastewater through its Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed supercritical water gasification, *Renew. Energy*. 124 (2018) 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.075>.
- [160] S. Nanda, S.N. Reddy, D.-V.N. Vo, B.N. Sahoo, J.A. Kozinski, Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production, *Energy Sci. Eng.* 6 (2018) 448–459. <https://doi.org/10.1002/ese3.219>.
- [161] S.N. Reddy, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 6912–6926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>.
- [162] P. Casademont, L. Cardozo-Filho, E. Meurer, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor, *J. Supercrit. Fluids*. 142 (2018) 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.001>.
- [163] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [164] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.

- [165] J.J. Lamb, M. Hillestad, E. Rytter, R. Bock, A.S.R. Nordgård, K.M. Lien, O.S. Burheim, B.G. Pollet, Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion, in: *Hydrog. Biomass Bioenergy*, Elsevier, 2020: pp. 21–53. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102629-8.00003-7>.
- [166] N.A. Al-Mufachi, N. V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 47 (2015) 540–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.026>.
- [167] A. Iulianelli, S. Liguori, J. Wilcox, A. Basile, Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review, *Catal. Rev.* 58 (2016) 1–35. <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099882>.
- [168] Y. Yan, Y. Cui, L. Zhang, L. Li, J. Zhang, Y. Chen, Q. Tang, C. Lin, Experimental investigation of methane auto-thermal reforming in hydrogen-permeable membrane reactor for pure hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 13069–13076. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.076>.
- [169] D. Lee, P. Hacarlioglu, S.T. Oyama, The effect of pressure in membrane reactors: Trade-off in permeability and equilibrium conversion in the catalytic reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> at high pressure, *Top. Catal.* 29 (2004) 45–57. <https://doi.org/10.1023/b:toca.0000024927.26174.9b>.
- [170] H.F. Chang, W.J. Pai, Y.J. Chen, W.H. Lin, Autothermal reforming of methane for producing high-purity hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor, in: *Int. J. Hydrogen Energy*, Pergamon, 2010: pp. 12986–12992. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.060>.
- [171] V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, A. Manerbino, W.G. Coors, M. Stoukides, Methane steam reforming at low temperatures in a BaZr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub> proton conducting membrane reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 186 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.039>.
- [172] H. Malerød-Fjeld, D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martinez, D. Beeaff, S.H. Morejudo, P.K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J.M. Serra, C. Kjøseth, Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss, *Nat. Energy.* 2 (2017) 923–931. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0029-4>.
- [173] T. von Grothuß, Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique., (1805).
- [174] K.D. Kreuer, Proton conductivity: Materials and applications, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
- [175] W.A. Meulenber, M.E. Ivanova, J.M. Serra, S. Roitsch, Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H<sub>2</sub>) processing, in: *Adv. Membr. Sci. Technol. Sustain. Energy Environ. Appl.*, Elsevier Inc., 2011: pp. 541–567. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.541>.
- [176] S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. Il Ji, S.M. Haile, Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells, *Nat. Energy.* 3 (2018) 202–210. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0085-9>.
- [177] S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W.G. Coors, Conductivity study of dense BaCe<sub>x</sub>Zr<sub>(0.9-x)</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C,

- in: *Int. J. Hydrogen Energy*, Pergamon, 2012: pp. 7954–7961. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.118>.
- [178] S. Ricote, N. Bonanos, M.C. Marco de Lucas, G. Caboche, Structural and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  at intermediate temperatures, *J. Power Sources*. 193 (2009) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.080>.
- [179] M. Liu, L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs:  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{XYb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , *Science* (80-. ). 326 (2009) 126–129. <https://doi.org/10.1126/science.1174811>.
- [180] S. Escó Astico, C. Soí, C. Kjøseth, J.M. Serra, Outstanding hydrogen permeation through CO 2-stable dual-phase ceramic membranes †, (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ee02066a>.
- [181] C. Mortalò, S. Escolástico, S.M. Deambrosis, K. Haas-Santo, E. Rebollo, S. Escolástico, S. Deambrosis, K. Haas-Santo, M. Rancan, R. Dittmeyer, L. Armelao, M. Fabrizio, Enhanced sulfur tolerance of  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  composite for hydrogen separation membranes ProMiSe View project Silicon functionalization View project Enhanced sulfur tolerance of  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  composite for hydrogen separation membranes, *Artic. J. Membr. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.015>.
- [182] J. Xue, Y. Chen, Y. Wei, A. Feldhoff, H. Wang, J. Caro, Gas to Liquids: Natural Gas Conversion to Aromatic Fuels and Chemicals in a Hydrogen-Permeable Ceramic Hollow Fiber Membrane Reactor, (2016). <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00004>.
- [183] S.H. Morejudo, R. Zanón, S. Escolástico, I. Yuste-Tirados, H. Malerød-Fjeld, P.K. Vestre, W.G. Coors, A. Martínez, T. Norby, J.M. Serra, C. Kjøseth, Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor, *Science* (80-. ). 353 (2016) 563–566. <https://doi.org/10.1126/science.aag0274>.
- [184] A. Skodra, M. Stoukides, Electrocatalytic synthesis of ammonia from steam and nitrogen at atmospheric pressure, *Solid State Ionics*. 180 (2009) 1332–1336. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.08.001>.
- [185] E. Vasileiou, V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, M. Stoukides, Ammonia synthesis at atmospheric pressure in a  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  solid electrolyte cell, *Solid State Ionics*. 275 (2015) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.002>.

### 3. Objetivos de la tesis

En esta tesis, se desarrollan tres principales líneas de trabajo que se centran en la producción de hidrógeno a partir de materias primas renovables y la aplicación de metodologías de intensificación de procesos para llevar a cabo la producción de hidrógeno de manera más eficiente. Los principales objetivos de esta tesis se detallan a continuación:

1. Desarrollo y optimización de catalizadores para la producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado autotérmico de etanol
  - a. Diseño y construcción de un sistema de reacción para el ATR de etanol, con operación en condiciones adiabáticas y a presiones de hasta 28 bar g.
  - b. Evaluación y selección de catalizadores para el proceso de ATR de etanol. Los catalizadores se evaluarán por su rendimiento a hidrógeno, conversión de etanol, selectividad hacia productos secundarios, temperaturas óptimas de operación, y estabilidad en las condiciones de operación.
  - c. Selección de catalizador para ATR de etanol, escalado y viabilidad para su utilización en una unidad autónoma de reformado de bioetanol: optimización de la composición mediante la adición de distintos dopantes y selección de las condiciones óptimas de operación acorde a las necesidades del proceso.
2. Evaluación de membranas de transporte de oxígeno como elemento de distribución selectiva de oxígeno en el sistema de reacción de ATR de etanol y mejora de la aplicabilidad de estos materiales en ambientes de reacción mediante el recubrimiento con capas superficiales protectoras.
3. Diseño y construcción de sistemas de reacción para la operación en condiciones de alta presión en procesos de producción de hidrógeno: diseño de sistema para reacciones en agua supercrítica y diseño de sistema de reactor de membrana de alta presión.

## 4. Metodología experimental

En este capítulo, se describen en detalle los distintos procedimientos de preparación de los materiales utilizados, así como las técnicas empleadas para su caracterización. Adicionalmente, se describen los sistemas de reacción empleados, así como las metodologías de operación de estos sistemas y los procedimientos empleados para calcular los parámetros de reacción que permiten la evaluación de los resultados de las reacciones.

### 4.1 Preparación de materiales

*Nota del autor: Parte del contenido de esta sección ha sido revisado y limitado debido a su carácter confidencial. La protección de este contenido se ha llevado a cabo de acuerdo a lo establecido por el Real Decreto 99/2011 y la Normativa de los estudios de doctorado en la Universitat Politècnica de València, que regula la limitación de la difusión pública de la tesis para los trabajos realizados bajo acuerdos de confidencialidad. El carácter confidencial de esta tesis doctoral fue aprobado por la Comisión Permanente de Dirección de la Escuela de Doctorado a fecha de 28 de abril de 2021. Los acuerdos de confidencialidad concernientes a este trabajo se encuentran registrados por el Servicio de Gestión de la I+D+i (SGI) de la Universitat Politècnica de València bajo las claves específicas 20170537 y 20190429.*

En esta tesis, se produjeron varios catalizadores para el ATR de etanol. Adicionalmente, se utilizaron membranas de transporte de oxígeno a las que se les aplicaron distintos tipos de tratamientos.

#### 4.1.1 Catalizadores

Para las pruebas de ATR de etanol, en primer lugar se estudiaron varios catalizadores comerciales de distinta composición. Tras identificar los catalizadores de Co como la opción preferida, se prepararon varios catalizadores basados en Co soportado sobre MO, para estudiar los efectos de la adición de dopantes en la fase activa y en el soporte. En la Figura 4.1 se esquematiza el proceso de fabricación de estos catalizadores, que comienza con la preparación del material del soporte, la extrusión del mismo en forma de pellets, y la

impregnación final de los componentes activos. Los catalizadores preparados en el laboratorio fueron los siguientes (**retirados por confidencialidad**):

*Figura 4.1. Proceso de fabricación de los catalizadores basados en Co para ATR de etanol. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD)*

El proceso de preparación de los catalizadores se detalla a continuación.

- En primer lugar, se sintetizaron los materiales para los soportes siguiendo el método de coprecipitación, que permite la producción de materiales con tamaño de partícula nanométrico [105]. Los nitratos de los compuestos de interés (Ce) (*Sigma Aldrich*) se disolvieron en agua desionizada a 60°C. Posteriormente, se añadió gota a gota una disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (*Sigma Aldrich*), ajustando el volumen añadido de manera que la relación molar  $\text{NO}_3^{-1} / \text{CO}_3^{-1}$  fuera de 0.75. El producto precipitado se filtró y lavó con agua desionizada hasta que el pH quedó neutro. Después, los polvos obtenidos se secaron a 100-120°C.

Los polvos se impregnaron mediante el método de humedad incipiente para añadir un 2% molar de Co (disolución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *Sigma Aldrich*), y después se calcinaron en aire a 600°C durante 5 h para obtener la fase cristalina de la ceria, siendo las rampas de calentamiento / enfriamiento de 2°C / min.

- Con el material preparado por coprecipitación, se conformaron los *pellets* para ser usados como catalizador en la reacción de ATR de etanol. Los polvos de ceria calcinados se mezclaron con varios aditivos para preparar la mezcla de extrusión: 30% v/v de polimetilmetacrilato (PMMA), como formador de poro, y 10%p. de polivinilpirrolidona (PVP), como agente plastificante. La mezcla se homogeneizó, molturándola en seco en un mortero de ágata. A continuación, se añadió agua desionizada a volumen de poro (aproximadamente 0.8 g/cm<sup>3</sup>), y un agente lubricante (1%p.) para favorecer la extrusión. Tras mantener la pasta unos minutos en agitación para homogeneizarla, se extruyó utilizando una jeringa con una boquilla de 0.5 mm de diámetro, cortándose los *pellet* en húmedo y quedando con

una geometría cilíndrica. Los *pellet* obtenidos se secaron a 70°C y después se calcinaron en aire a 1100°C durante 8 h, siendo las rampas de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min, obteniéndose el material de partida de soporte. La realización de esta etapa a una temperatura de 1100°C resulta necesaria para conferirle una consistencia adecuada a los *pellet* preparados.

- Con el fin de incrementar el área superficial del material, los *pellet* se impregnaron con un 10%p. del precursor del material de soporte, mediante una disolución preparada a partir de los nitratos de Ce, disueltos en una mezcla de agua – etanol al 50% v/v. El material se calcinó en aire a 700°C durante 5 h para descomponer los nitratos y formar la fase cristalina del soporte, siendo las rampas de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min. Con este procedimiento, el área superficial aumenta al formarse sobre toda la superficie el material con un tamaño de partícula pequeño, al producirse a una temperatura relativamente baja.
- Finalmente, el soporte se impregna con una disolución conteniendo los metales activos (Co, Fe, Re) en la proporción de peso establecida. Tras ello, se realiza una última etapa de calcinación a 500°C durante 5 h.

#### 4.1.2 Impregnación de soportes.

Para la evaluación de los catalizadores de ATR desarrollados a partir del escalado de los catalizadores de Co, se requirió de una carga de catalizadores cuya preparación mediante las técnicas descritas anteriormente resultaría costosa, al estar limitada la producción a cantidades alrededor de los 20 g de catalizador, debido a la incapacidad de producir mayores cantidades el proceso de coprecipitación con el instrumental disponible en los laboratorios. Por ello, parte de la producción de catalizadores y soportes a escala industrial se llevó a cabo en colaboración con un fabricante externo, que proveyó varios de los catalizadores basados en Co así como un soporte de ceria modificada, ya sintetizados y extruidos en forma de *pellets* cilíndricos con unas dimensiones de aproximadamente 3 mm de diámetro x 8 mm de longitud.

Los soportes de ceria modificada se impregnaron con varios metales activos mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar se preparó una disolución acuosa que contenía la cantidad en peso deseada de los precursores de los distintos metales a impregnar. La cantidad de disolución preparada fue de 1.25 mL disolución / g soporte. La impregnación se hizo mediante el método de humedad incipiente, en varias etapas. En cada etapa, se realizó la impregnación a volumen de poro, tras lo cual los *pellet* se secaron a 100°C. Este proceso se repitió hasta 4 veces, hasta agotar el total de la disolución preparada. Finalmente, los soportes impregnados se calcinaron en aire a 500°C durante 5 h, con unas rampas de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min.

### **4.1.3 Membranas tubulares de BSCF**

En esta tesis, se utilizaron membranas tubulares de tipo capilar de  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  suministradas por el *Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)*, con unas dimensiones de 220 mm de longitud, 3.25 mm de diámetro externo y 2.55 mm de diámetro interno. Se aplicaron distintos tipos de tratamientos a estas membranas para su utilización en distintas pruebas.

#### *4.1.3.1 Recubrimiento de membranas de BSCF con oro*

Para la utilización de las membranas de BSCF en el sistema de reacción de ATR de etanol, se aplicó un tratamiento para la pasivación de una parte de la membrana. Estas membranas tubulares tienen una longitud de 22 cm, mientras que la región isoterma del reactor tiene una longitud de sólo 5 cm. El tratamiento de pasivación permitiría inhibir la permeación de la membrana fuera de la zona isoterma del reactor, adaptando así las membranas a la longitud adecuada del sistema de reacción de ATR. La aplicación de una capa de oro en la zona a pasivar permite el sellado de este tipo de membranas e inhibe su permeación en la zona cubierta, permitiendo la operación a temperaturas en el rango de los 900°C [2,3].

Para el recubrimiento de las membranas de BSCF se utilizaron varias láminas de pan de oro que se enrollaron dando varias vueltas a la membrana en toda su longitud exceptuando los 5 cm antes del extremo cubierto. Posteriormente, las

membranas recubiertas se trataron a 850°C durante 2 horas para producir su adhesión a la membrana y generar una capa densa de oro en la zona recubierta.



Figura 4.2. Detalle del recubrimiento de oro fuera de la longitud efectiva de una membrana de BSCF para su utilización en el reactor de ATR.

#### 4.1.3.2 Preparación de capas catalíticas por “dip-coating”

La aplicación de tratamientos superficiales sobre este tipo de membranas puede aportar mejoras sobre el comportamiento de las membranas en permeación / reacción, afectando su permeación, actividad catalítica, y resistencia a la descomposición en condiciones adversas. Para esta tesis, se aplicaron recubrimientos superficiales para depositar capas porosas sobre las membranas de BSCF mediante el procedimiento de *dip-coating*. En la técnica de *dip-coating*, el sustrato se sumerge en una solución y se extrae posteriormente en condiciones de velocidad controladas. En el proceso, una capa líquida permanece en el sustrato al ser extraído, con un espesor dependiente de las fuerzas viscosas, gravedad y tensión superficial [4].

Para la preparación de las capas, se utilizaron los siguientes materiales: BSCF (*Hermsdorfer Institut für Technische Keramik*),  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (*Marion Technologies*) y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-5}$  (CTO). Los dos primeros materiales se adquirieron de proveedores comerciales, y el CTO se preparó mediante el método de coprecipitación descrito anteriormente (4.1.1). En primer lugar, los polvos de los materiales se mezclaron y homogeneizaron en un molino de bolas durante 12 h. Tras secarse los polvos, se tamizaron y se utilizaron para la preparación de la disolución.

La preparación de disolución se hizo añadiendo primero la mezcla de etanol y terpineol, después PVP, y finalmente los polvos cerámicos. La composición de la mezcla se detalla en la tabla a continuación:

| <b>Componente</b>                      | <b>% peso</b> |
|--|---------------|
| <b>Etanol</b>                          | 23.5          |
| <b>Terpineol</b>                       | 31.0          |
| <b>PVP</b>                             | 8.0           |
| <b>Polvo cerámico (CTO, CMO, BSCF)</b> | 37.5          |

Las membranas tubulares se sumergieron en la disolución, y se secaron a temperaturas entre 60 – 80°C. Finalmente, los tubos se sinterizaron a 950°C durante 2 h.

## 4.2 Caracterización de materiales

Para la caracterización de los distintos catalizadores y membranas empleados, se utilizaron las siguientes técnicas:

### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas instrumentales más versátiles para el análisis de la morfología de la microestructura y la composición química de materiales. En la SEM, se emplea un haz de electrones de alta energía (1.5 – 20 keV) focalizado para generar varios tipos de señales en la superficie de los materiales sólidos examinados (Figura 4.3). El haz de electrones se genera mediante emisores termoiónicos, a partir de un filamento que es calentado mediante corriente eléctrica. El calentamiento produce la emisión de electrones desde el filamento. Las señales producidas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra aportan información sobre la muestra: su morfología y textura, su composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. Para la mayoría de las aplicaciones, se recoge la señal producida sobre un área seleccionada de la muestra, obteniéndose una imagen en 2 dimensiones que muestra las características microestructurales de la muestra.

En la SEM, el haz de electrones primario penetra en la muestra, interactuando y emitiendo distintos tipos de señales. Los electrones dispersados provenientes de la capa superficial de la muestra, generados por colisiones de tipo inelástico, se denominan electrones secundarios (SE, *secondary electrons*), y dan lugar a imágenes que muestran la morfología y la topografía de los materiales examinados. Los electrones retrodispersados desde estratos interiores de la muestra (BSE, *backscattered electrons*) se generan por las colisiones elásticas múltiples, y permiten la obtención de imágenes que muestran el contraste en la composición química de muestras de varias fases [5]. Adicionalmente, los equipos de SEM permiten el análisis cualitativo de la composición de la fracción de la muestra enfocada, mediante la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS, *energy dispersive X-Ray Spectroscopy*)

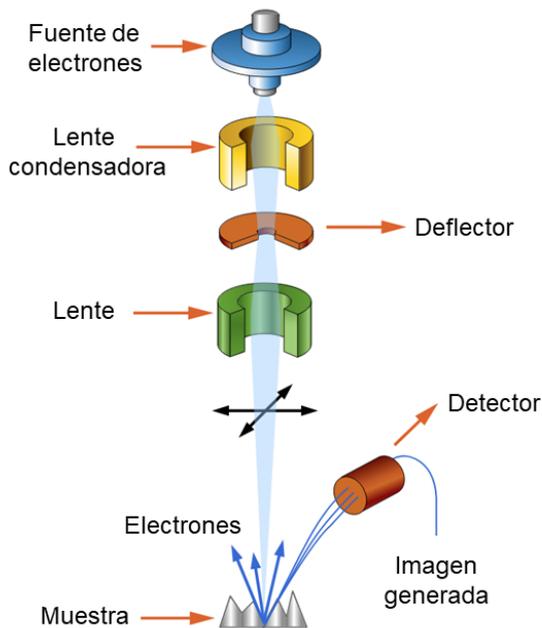


Figura 4.3. Esquema del sistema de SEM. Adaptado de [6]

Para la obtención de imágenes de la microestructura de los catalizadores y las membranas empleadas en este trabajo, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM: *field emission scanning*)

*electron microscopy*). El FESEM es una técnica especial de SEM que emplea una fuente de emisión de electrones diferente. En el FESEM el haz de electrones no se produce a partir del calentamiento del filamento, sino al someterlo a un gradiente de potencial eléctrico. Por ello, el FESEM produce imágenes con mayor claridad y resolución, y con una menor distorsión electrostática.

El equipo de FESEM empleado para la obtención de imágenes fue el ZEISS Ultra 55 [7].

#### 4.2.2 Difracción de Rayos-X

La técnica de caracterización de difracción de rayos X (DRX) proporciona información sobre la estructura cristalográfica y la orientación preferida de materiales cristalinos, su composición química, o el tamaño de cristal. Cada sustancia cristalina tiene un patrón de DRX característico que se puede utilizar para su identificación.

Los análisis de DRX se basan en que la difracción sólo se produce con suficiente intensidad en ciertas condiciones, cuando se cumple la ley de Bragg. Cuando la radiación de rayos X con longitud de onda  $\lambda$  incide sobre un material cristalino donde todos los átomos se sitúan a una distancia regular  $d'$ , la difracción solo tiene la suficiente intensidad cuando:

$$2 \cdot d' \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad 4.1$$

Donde  $n$  se denomina orden de reflexión, y equivale al número entero de longitudes de onda en el que difieren los rayos X difractados desde planos cristalinos adyacentes (ver Figura 4.4). Así, para unos valores fijos de  $d'$  y  $\lambda$ , la difracción ocurre a distintos ángulos  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  correspondientes a  $n = 1, 2, 3, \dots$  El ángulo difractado por la familia de planos cristalográficos  $(h k l)$  tiene un valor de  $2\theta$ , con lo que este valor es conocido como ángulo de difracción.

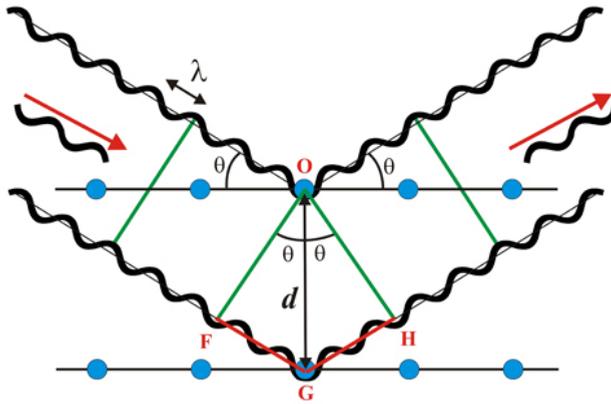


Figura 4.4. Condición de Bragg para la difracción de rayos X en materiales cristalinos. Imagen adaptada de [8]

Cada material cristalino tiene su patrón de difracción único, debido a su estructura atómica característica, con unos ángulos de difracción e intensidades específicas. De esta manera, los patrones cristalográficos se utilizan para la identificación de materiales cristalinos, permitiendo conocer su composición química y la geometría de la celda unitaria.

En esta tesis, se utilizó la técnica de DRX para la determinación de las fases cristalinas de los materiales empleados en las membranas de transporte de oxígeno. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó un difractómetro rápido PANalytical Cubix, con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un detector X'Celerator que utiliza la geometría Bragg-Brentano. Los patrones de DRX registrados en el rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  se analizaron utilizando el software X'Pert Highscore Plus.

### 4.2.3 Adsorción de nitrógeno

Las técnicas basadas en la adsorción de nitrógeno permiten analizar las propiedades texturales de materiales catalíticos, aportando información sobre la porosidad y la superficie específica de los sólidos. Estas propiedades son relevantes a la hora de entender el comportamiento catalítico de los materiales en función a sus sistemas de canales y su capacidad de adsorción y difusión.

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  permiten cuantificar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de porosidad en materiales sólidos porosos. La superficie específica se determina a partir del modelo de Brunauer, Emmet y Teller (método BET [9]), bajo las siguientes hipótesis: (i) la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y (ii) las moléculas del gas son adsorbidas en capas sucesivas, y las interacciones entre moléculas vecinas no se consideran. Al no cumplirse estas hipótesis de partida en los materiales catalíticos empleados en esta tesis, los valores de área BET reportados con este método sólo serán aproximados para estos materiales.

Para los catalizadores empleados en las secciones de ATR de etanol, las isothermas de adsorción de  $N_2$  se determinaron a la temperatura de ebullición estándar del  $N_2$  ( $-196^\circ\text{C}$ ), mediante un equipo Micromeritics ASAP 2420. Antes de los análisis las muestras se deshidrataron a  $400^\circ\text{C}$  y a vacío, por lo que los resultados se refieren a las muestras calcinadas a esa temperatura.

#### **4.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)**

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) permite estudiar la estabilidad química y térmica de los materiales, y analizar así su descomposición, deshidratación, oxidación, etc... Para estas medidas, se registra la variación en la masa de la muestra en función de la temperatura, que se aumenta de manera gradual. Los análisis termogravimétricos se suelen combinar con la técnica de análisis térmico diferencial (DTA), que permite identificar si los procesos de variación de masa son exotérmicos o endotérmicos. En estos análisis, se pueden utilizar distintas atmósferas ( $N_2$ , aire,  $H_2$ , vacío...) para obtener distintos tipos de información sobre los materiales [10]. La realización de TGA en atmósfera de aire permite analizar la presencia de coque en catalizadores heterogéneos [11].

En esta tesis, se utilizaron los análisis de TGA para determinar la formación de coque sobre los catalizadores empleados para el proceso de ATR de etanol. Las medidas se llevaron a cabo empleando un equipo *NETZSCH STA 449 F3*. La atmósfera empleada fue de aire sintético, la temperatura se incrementó gradualmente desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $900^\circ\text{C}$  con una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 4.2.5 Análisis elemental

La técnica del análisis elemental permite cuantificar de manera precisa el contenido en C, H, N y S en cualquier tipo de material. En este tipo de análisis, las muestras se llevan a combustión a alta temperatura ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), separándose los gases de combustión y cuantificándolos por separado mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

En esta tesis, el análisis elemental se utilizó para calcular el contenido en carbono de varios de los catalizadores utilizados en las reacciones de ATR de etanol. El análisis se llevó a cabo en un equipo *EuroEA Elemental Analyzer (Eurovector)*, utilizándose sulfanilamida como patrón de referencia para el calibrado de la respuesta del detector.

## 4.3 Reformado autotérmico de etanol

### 4.3.1 Instalación experimental

Para las reacciones de reformado autotérmico (ATR) de etanol se diseñó un sistema de reacción a escala de laboratorio, que se muestra en la Figura 4.5.

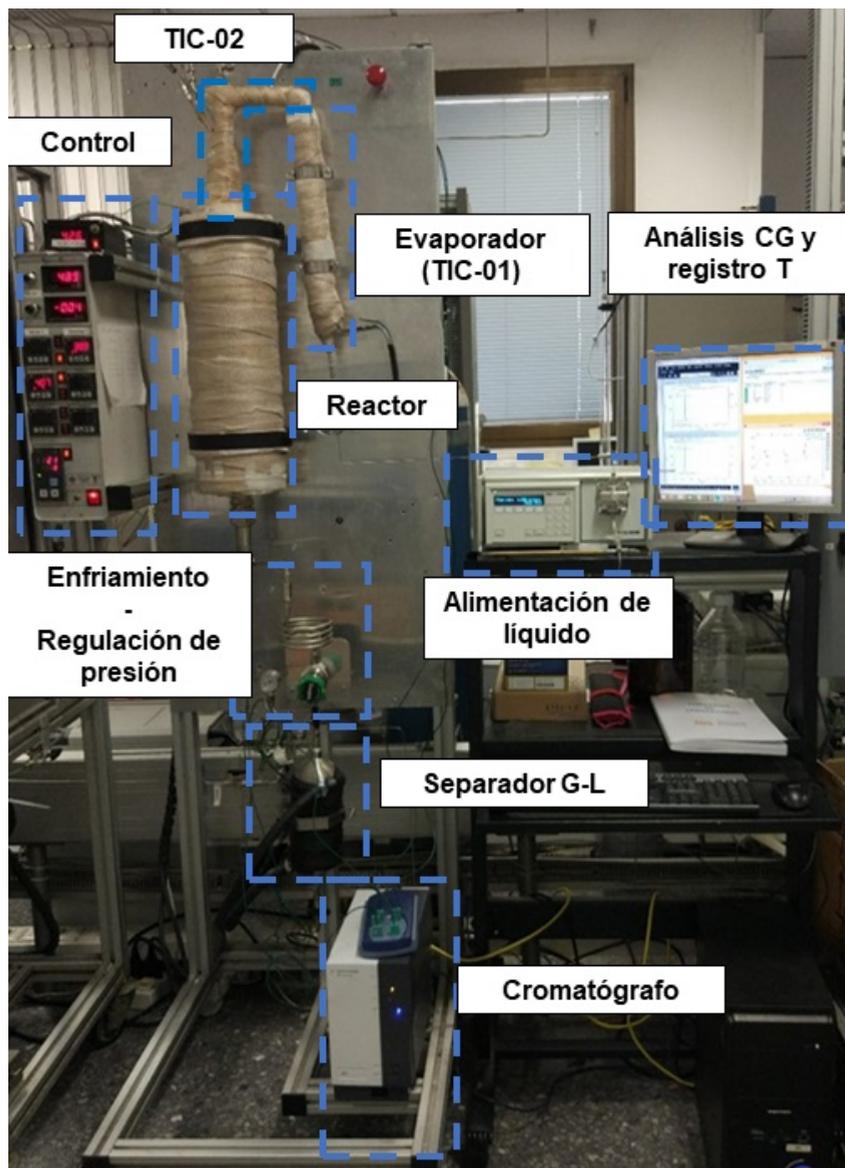


Figura 4.5. Montaje experimental para las reacciones de ATR etanol.

La Figura 4.6 muestra el diagrama de instrumentación de la unidad de ATR. En el montaje, una bomba de HPLC (E-3, *Gilson 305 pump*) alimenta y controla el caudal de la mezcla líquida de etanol y agua al evaporador (TIC 01). Un controlador de flujo másico (V-5, *Bronkhorst*) alimenta un caudal controlado de una mezcla de 10% H<sub>2</sub>/Ar para la activación de los catalizadores o el N<sub>2</sub> empleado para la

presurización/inertización del reactor, mezclándose con la corriente de etanol – agua evaporada. Antes de entrar al reactor, una segunda zona de calefacción (TIC 02) permite controlar la temperatura a la que la alimentación de etanol – agua – N<sub>2</sub> se introduce al reactor. Un segundo controlador de flujo másico (V-10, *Bronkhorst*) alimenta un caudal controlado de O<sub>2</sub> (pureza 5.0) directamente al reactor, donde se mezcla con la corriente de alimentación precalentada. La línea de alimentación de O<sub>2</sub> está protegida por un dispositivo apagallamas (V-7, *WITT*) que cortaría el flujo de O<sub>2</sub> e impediría el contacto con el contenido de la botella de O<sub>2</sub> en caso de una deflagración con llama o con alta temperatura en la línea.

En el reactor, la temperatura se controla mediante el lazo de control TIC I-3. Aguas abajo del reactor, los productos se enfrían en un tramo de tubería arrollada de 2 m, con convección forzada auxiliar, antes de alcanzar el regulador de contrapresión (BPR V-12, *Swagelok*) que regula la presión en la zona de la alimentación y del reactor. Después, un separador refrigerado condensa y recoge los productos líquidos en condiciones ambientales, que se purgan periódicamente y se analizan en caso de necesidad, mientras que los productos gaseosos son analizados en línea mediante cromatografía de gases y dirigidos al sistema de venteo.

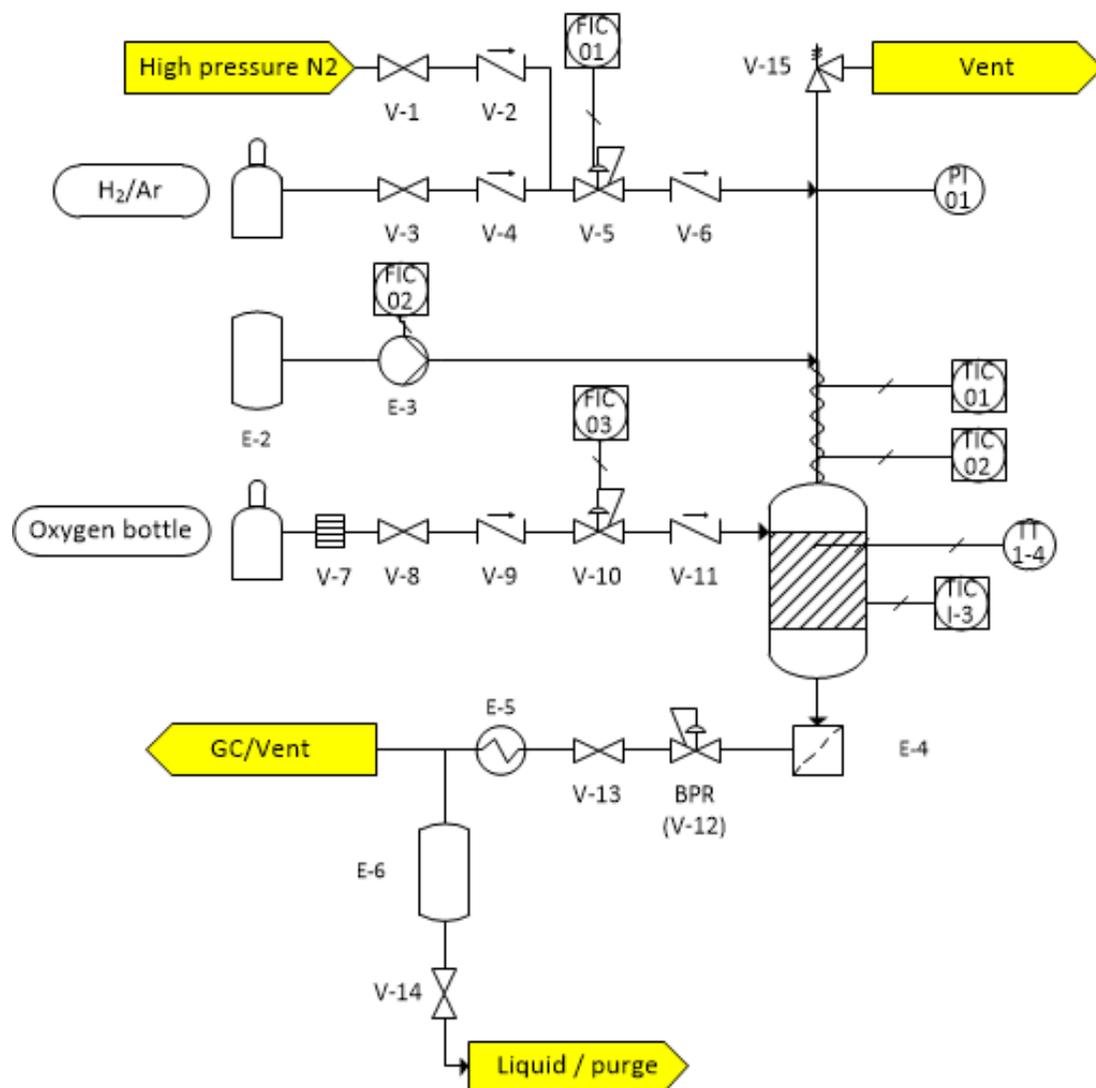


Figura 4.6. Diagrama de proceso e instrumentación del sistema de reacción de ATR.

### 4.3.2 Sistemas de análisis y registro de datos

- Las temperaturas se monitorizaron utilizando hasta 4 termopares colocados a distintas alturas del reactor (TT 1-4), que se insertaban en el interior de dos vainas de termopar situadas a lo largo del eje central del reactor. Los termopares quedaron conectados a un dispositivo de registro de temperaturas (*Picotech TC-08*)

- El análisis de la corriente de gas producida se realizó en línea utilizando un cromatógrafo de gases (*Agilent 490 MicroGC system*) equipado con dos módulos de detección de gases: Molsieve 5A, para la cuantificación de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO, y PoraPlat-Q, para la cuantificación de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, y C<sub>3</sub>. Ambos canales usan Ar como gas portador.

El calibrado del cromatógrafo de gases se hizo utilizando diversos patrones con concentraciones conocidas de los compuestos a analizar, permitiendo obtener los valores de factor de respuesta  $FR_i$  para los distintos componentes  $i$ :

$$FR_i = y_{i,patrón} \quad 4.2$$

Donde la fracción molar de cada uno de los compuestos  $i$  sería conocida y el área se calcularía mediante la integración del pico cromatográfico del compuesto.

### 4.3.3 Cálculos para los resultados de la reacción

Las relaciones de variables de entrada que se analizan en estos experimentos son las de oxígeno / carbono (O/C), vapor / carbono (S/C) y la velocidad espacial másica (WHSV), que se calculan como:

$$\frac{O}{C} = \frac{\text{Caudal molar } O_2}{2 \cdot \text{caudal molar etanol}} \quad 4.3$$

$$\frac{S}{C} = \frac{\text{Caudal molar } H_2O}{2 \cdot \text{caudal molar etanol}} \quad 4.4$$

$$WHSV = \frac{\text{caudal másico alimentación (EtOH + H}_2\text{O + O}_2\text{)}}{\text{masa catalizador}} \quad 4.5$$

El análisis de la corriente de gas producida se llevó a cabo utilizando el método del patrón interno. El compuesto empleado como patrón interno fue el N<sub>2</sub>, que es inerte en las condiciones de reacción. De esta manera, se introdujo un caudal molar

conocido de  $N_2$  ( $F_{N_2}$ ), correspondiente aproximadamente al 2% molar de la alimentación total (2 mol  $N_2$  / 98 mol ( $H_2O + Etanol + O_2$ )). Al ser inerte, el flujo de  $N_2$  sería el mismo a la salida, permitiendo conocer el caudal molar a la salida:

$$F_{total,salida} \left( \frac{mol}{min} \right) = \frac{F_{N_2}}{y_{N_2}} \quad 4.6$$

Donde  $F_{N_2}$  es el caudal molar del patrón interno e  $y_{N_2}$  la fracción molar de  $N_2$  a la salida, que se conocería mediante el análisis cromatográfico:

$$y_{N_2} = FR_{N_2} \cdot \text{Área}_{N_2} \quad 4.7$$

De la misma manera, se conocerían las fracciones molares del resto de productos  $i$  ( $y_i$ ) a la salida y sus caudales molares  $F_i$ :

$$y_i = FR_i \cdot \text{Área}_i \quad 4.8$$

$$F_i = F_{total,salida} \cdot y_i \quad 4.9$$

Permitiendo calcular la conversión de etanol ( $X$ ) hacia la corriente gaseosa, haciendo un balance de carbono:

$$X(\%) = 100 \cdot \frac{F_{C,salida}}{F_{C,entrada}} \quad 4.10$$

Donde  $F_{C,salida}$  y  $F_{C,entrada}$  son los caudales molares de carbono a la salida y a la entrada, respectivamente:

$$F_{C,salida} = F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2 \cdot F_{C_2H_6} + 2 * F_{C_2H_4} + 3 \cdot F_{C_3} \quad 4.11$$

$$F_{C,entrada} = 2 \cdot F_{C_2H_5OH,entrada} \quad 4.12$$

El resto de resultados de las reacciones de ATR se calcularían en función a estos valores. El rendimiento a H<sub>2</sub> se calculó respecto al etanol alimentado:

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{C_2H_5OH, entrada}} \quad 4.13$$

Para los productos gaseosos de carbono (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>) la selectividad se correspondería con la fracción del producto *i* respecto al total de carbono a la salida:

$$S_i(\%) = 100 \cdot \frac{n \cdot F_i}{F_{C, salida}} \quad 4.14$$

Donde *n* = 1 para CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, *n* = 2 para los hidrocarburos C<sub>2</sub> y *n* = 3 para los C<sub>3</sub>.

## 4.4 Permeación de O<sub>2</sub> y reacciones con membranas cerámicas

### 4.4.1 Medidas de membranas de BSCF en la unidad de ATR

Las membranas capilares de BSCF se utilizaron en el banco de pruebas del reactor de ATR de etanol con el fin de evaluar la aplicación de este tipo de membranas en la dosificación de oxígeno en esta unidad. Para ello, se hicieron varias adaptaciones que permitieran utilizar este tipo de membranas en el reactor de lecho fijo de ATR. La Figura 4.7 muestra una fotografía del sistema de adaptación utilizado, y la Figura 4.8 ilustra el montaje realizado para estas medidas, que se caracteriza por disponer de dos cámaras diferentes separadas por la membrana de BSCF. La zona exterior de la membrana sería la zona de arrastre, por la que se harían pasar distintos gases como arrastre y/o reactivo. La alimentación de gas a esta cámara se realizaría a través de una de las tomas de una unión tipo T soldada a la cabeza del reactor (marcada como A en la figura), circulando el gas alrededor de la membrana y barriendo el oxígeno permeado a través de la misma. La corriente de arrastre circularía hacia la salida del reactor, analizándose su composición mediante el cromatógrafo de gases dispuesto en línea. En la otra

toma de la unión A, iría conectado el *riser*, un tubo de acero pasante que sirve como separación entre las cámaras interna y externa antes de la membrana, siendo sellado mediante férulas de cono-bicono. Este *riser* estaría a su vez conectado a los conjuntos B y C. En el conjunto B, otra unión de tipo T permitiría la introducción por una de las tomas de un tubo capilar de acero (de 1/32" de diámetro) por cuyo interior se alimentaría el aire / oxígeno a la cámara interna de la membrana. Este capilar llegaría prácticamente hasta el extremo final de la membrana, desembocando allí el oxígeno alimentado, que después circularía en el sentido contrario, pasando a lo largo de toda la membrana y después a lo largo del interior del *riser*, tras lo que saldría por la otra toma de la unión T del conjunto B. El conjunto C constaría de una unión-reducción que conectaría el *riser* y la membrana. La membrana quedaría sellada en esta pieza mediante la utilización de una férula de grafito, limitando la temperatura de operación en esa zona a 400°C. La temperatura en el interior de la membrana se monitorizaría mediante un termopar que se introdujo junto al capilar de 1/32".



Figura 4.7. Fotografía del sistema empleado para la utilización de membranas de oxígeno en el reactor de ATR.

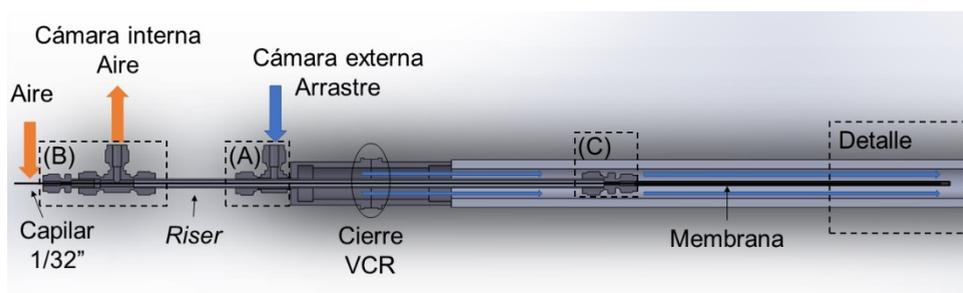


Figura 4.8. Esquema de la adaptación del reactor de ATR para la utilización de membranas de permeación de oxígeno.

La Figura 4.9 ilustra el detalle de la zona interna y externa de la membrana. Se puede ver cómo el aire entrante por el capilar de 1/32" topa con el fondo de la membrana y su circulación se produce hacia la salida por fuera del capilar. El aire iría empobreciéndose en oxígeno a medida que este va permeando hacia la cámara externa, donde sería barrido por la corriente de arrastre.

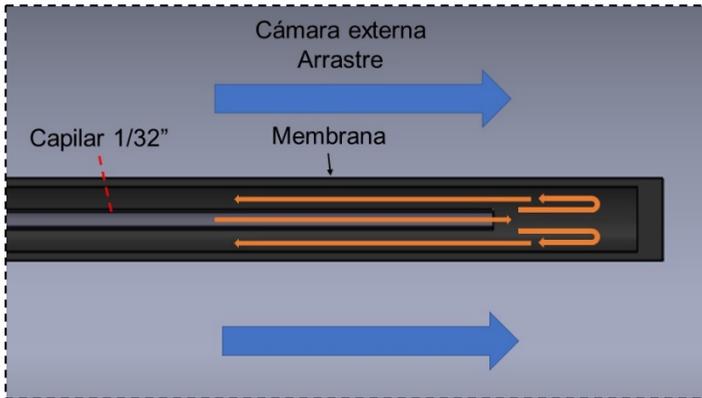


Figura 4.9. Detalle de la circulación de gases en las distintas cámaras del reactor.

#### 4.4.1.1 Determinación de parámetros experimentales.

En estos experimentos, se evaluó la permeación de oxígeno alcanzada en función de distintos parámetros como la temperatura en el reactor y la composición de la corriente de arrastre. En todos los casos, la corriente de arrastre utilizada contenía una parte de argón, cuyo análisis no sería posible en el cromatógrafo de gases, pues es el mismo gas que se utiliza como portador.

Mediante el calibrado con distintos patrones de concentración conocida, se estableció el factor de respuesta del oxígeno en el cromatógrafo:

$$FR_{O_2} = \frac{y_{O_2, patrón}}{\text{Área cromatograma}} \quad 4.15$$

La corriente de salida de la cámara de arrastre fue analizada en línea durante todos los ensayos, permitiendo conocer la concentración de  $O_2$  a la salida y la cantidad de  $O_2$  permeado mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, la

concentración de  $O_2$  se calcularía mediante el área del cromatograma y el factor de respuesta obtenido en el calibrado:

$$y_{O_2} = FR_{O_2} \cdot \text{Área}_{O_2} \quad 4.16$$

Al ser el oxígeno el único compuesto observado en la corriente de salida, el resto del gas de salida sería el Ar empleado como arrastre, cuyo flujo permanece constante al ser inerte en las condiciones empleadas, permitiendo calcular la fracción molar de Ar a la salida  $y_{Ar}$ , el caudal total de la corriente de salida, y el caudal de oxígeno permeado:

$$y_{Ar} = 1 - y_{O_2} \quad 4.17$$

$$F_{total,salida} \left( \frac{mol}{min} \right) = \frac{F_{Ar}}{y_{Ar}} \quad 4.18$$

$$F_{O_2} \left( \frac{mol}{min} \right) = F_{total,salida} \cdot y_{O_2} \quad 4.19$$

Finalmente, el flujo de oxígeno se presentaría normalizado en función del área efectiva de permeación de la membrana, calculada para una membrana cilíndrica con longitud efectiva de 5 cm y 3.25 mm de diámetro

$$J_{O_2} \left( \frac{NmL}{min \cdot cm^2} \right) = \frac{F_{O_2}}{5.11 \text{ cm}^2} \cdot 22400 \frac{NmL}{mol} \quad 4.20$$

#### 4.4.2 Medidas de membranas de BSCF con recubrimientos aplicados por *dip-coating*.

Para las pruebas de las membranas de BSCF con distintos recubrimientos aplicados mediante *dip-coating*, se dispuso de un banco de pruebas completamente automatizado para medidas de permeación de oxígeno. La disposición de este sistema de pruebas, denominado reactor PH2, se muestra en la Figura 4.10. La configuración experimental se denomina como *4-end*, presentando dos entradas y dos salidas. Las dos entradas de gas se corresponden

con la de la corriente de alimentación (CG1 y CG2) y la de arrastre (CG3, CG4 y CG5). La alimentación de gases como aire sintético, O<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y Ar se realiza directamente desde el sistema de distribución de gases generales del ITQ, y adicionalmente se pueden emplear botellas de gases con distintas composiciones. Las corrientes de salida de ambas cámaras se llevan por separado a venteo, siendo una de las líneas analizadas en línea mediante un cromatógrafo de gases Varian CP-4900 equipado con dos canales: Molsieve 5A, para la cuantificación de He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO, y Pora-Plat-Q, para la cuantificación de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, y C<sub>3</sub>. El gas portador en ambos canales es ArLa disposición de una válvula de 4 vías a la salida (VN2) permite elegir cual de las dos líneas de salida se analiza mediante el cromatógrafo.

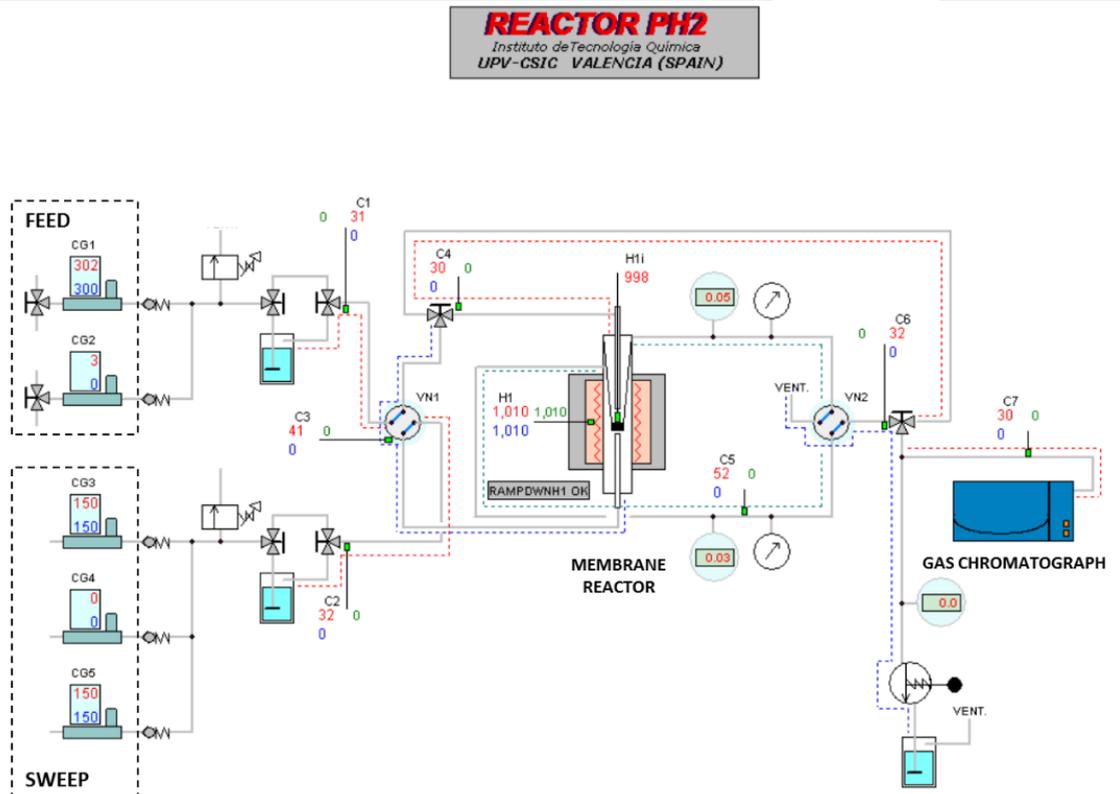


Figura 4.10. Esquema del reactor PH2.

Normalmente, el sistema PH2 se emplea para la medida de membranas con geometría plana. En este caso, al realizarse medidas de membranas de geometría tubular, se hubo de utilizar otro diseño de reactor, esquematizado en la Figura 4.11. La membrana capilar se colocó dentro de un reactor de cuarzo tubular. Este reactor tiene una placa de cuarzo porosa en el fondo, que sirve como soporte para lechos catalíticos o el lecho de carburo de silicio (SiC) empleado en estas pruebas, donde no se utilizaron lechos catalíticos. El horno empleado dispone de una zona isoterma de 30 mm, por lo que se dispuso de un tubo de cuarzo que cubría la parte de la membrana que quedaba fuera de esa zona isoterma, haciendo que sólo los últimos 30 mm de la membrana fueran efectivos para la permeación. El tubo de cuarzo quedaría depositado sobre el lecho de SiC.

El gas de alimentación empleado fue aire sintético o aire diluido en  $N_2$ , que se introdujo en el sistema a través de un tubo de alúmina densa que desembocaba en el extremo inferior de la membrana. En este punto, el gas de alimentación circula a través del espacio entre el tubo de alúmina y la superficie interior del capilar, produciéndose la permeación en la zona efectiva de 30 mm de longitud. El gas retenido, después de circular por la membrana, sale del reactor hacia el sistema de venteo / análisis. Como la temperatura en la zona de entrada del gas de alimentación no supera los  $80^{\circ}C$ , se utilizaron soluciones comerciales de racores de tubos para el sellado de los distintos elementos de cierre. Por tanto, la estanqueidad del sistema podría probarse incluso en condiciones ambientales.

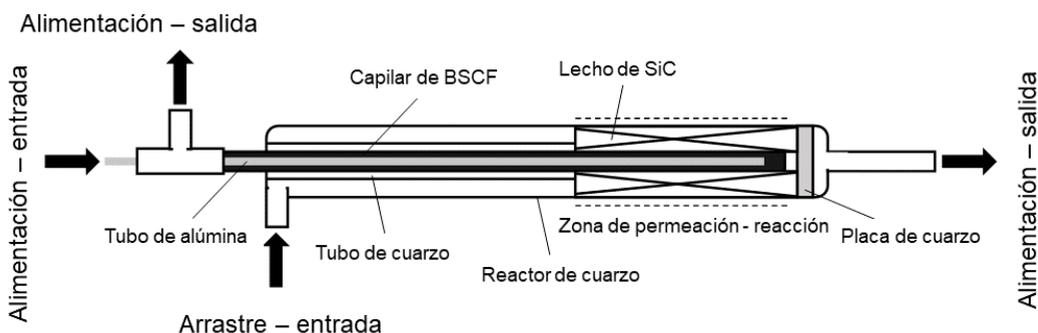


Figura 4.11. Esquema simplificado del sistema de reactor empleado para la medida de membranas tubulares en la unidad PH2. Adaptado de [12]

El gas de arrastre se alimenta al reactor, circulando en primer lugar por el exterior del tubo de cuarzo, donde no se daría permeación / reacción, y luego a través del lecho de SiC, en la zona de permeación / reacción. Después, atraviesa la placa porosa, saliendo del reactor y dirigiéndose hacia la zona de análisis / venteo. La conducción que conecta el reactor con el cromatógrafo se mantendría calefactada, evitando la condensación de los productos tras la salida del reactor. La temperatura en el reactor se monitoriza mediante un termopar situado justo bajo la frita de cuarzo. La Figura 4.12 muestra un diagrama más completo sobre la zona de permeación / reacción en una vista de su sección transversal.

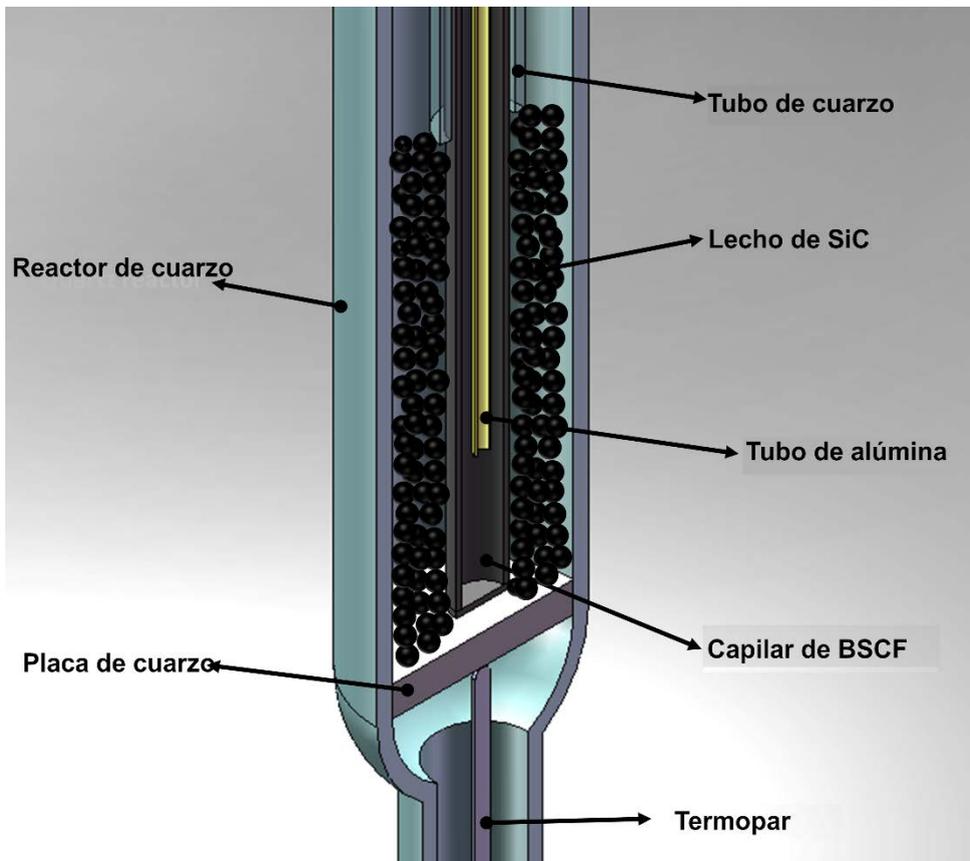


Figura 4.12. Detalle de la sección interna del reactor empleado para las medidas de membranas tubulares en la unidad PH2.

#### 4.4.3 Determinación de parámetros de la reacción.

Para las medidas de permeación de oxígeno usando argón como gas de arrastre, el procedimiento de cálculo sería el siguiente: La concentración de oxígeno a la salida se calcularía mediante el área obtenida en la integración del cromatograma, habiéndose obtenido los factores de respuesta de los distintos compuestos mediante la calibración con patrones de concentración conocida.

$$y_{O_2,CG} = FR_{O_2} \cdot \text{Área}_{O_2} \quad 4.21$$

Para descontar el oxígeno presente debido a las posibles fugas menores en el sistema, la fracción de oxígeno permeado se calcularía añadiendo la siguiente corrección, que resta el  $O_2$  asociado a la presencia de  $N_2$  en la corriente de permeado:

$$y_{O_2} = y_{O_2,CG} - \left( y_{N_2,CG} \cdot \frac{0.21}{0.79} \right) \quad 4.22$$

El flujo molar de oxígeno se calcularía en base al flujo del gas de arrastre empleado:

$$F_{O_2} \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) = F_{\text{arrastre}} \cdot y_{O_2} \quad 4.23$$

Permitiendo el cálculo del flujo normalizado de oxígeno. En este caso, el área efectiva se correspondería con un cilindro de 3 cm de longitud y 3.25 mm de diámetro:

$$J_{O_2} \left( \frac{\text{NmL}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} \right) = \frac{F_{O_2}}{3.06 \text{ cm}^2} \cdot 22400 \frac{\text{NmL}}{\text{mol}} \quad 4.24$$

En las medidas en las que se utilizó una alimentación con  $CH_4$ , la simplificación hecha en la ecuación 4.23 no sería correcta, pues al producirse reacciones químicas, la variación en el número de moles implica una variación del caudal. Por ello, para poder conocer el caudal a la salida, se empleó un patrón interno. En este caso, el patrón interno empleado fue He, alimentándose una corriente de 90% Ar /

9% CH<sub>4</sub> / 1 %He. El caudal molar de He se mantendría constante durante toda la reacción, permitiendo el cálculo del caudal molar total a la salida:

$$F_{He} = F_{arrastre} \cdot 0.01 \quad 4.25$$

$$F_{total,salida} \left( \frac{mol}{min} \right) = \frac{F_{He}}{y_{He}} \quad 4.26$$

Permitiendo calcular los caudales molares de los productos a la salida

$$y_i = FR_i \cdot \text{Área}_i \quad 4.27$$

$$F_i = F_{total,salida} \cdot y_i \quad 4.28$$

Para conocer el flujo permeado de oxígeno en este tipo de reacciones, se habrían de considerar, además del propio O<sub>2</sub> presente en la salida, los productos de reacción como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, que consumirían O<sub>2</sub> en su formación. De esta manera, la cantidad total de O<sub>2</sub> permeada se calculó como:

$$F_{O_2} = \left( y_{O_2} + y_{CO} + 2 \cdot y_{CO_2} + y_{C_2H_4} + \frac{y_{C_2H_6}}{2} \right) \cdot F_{total,salida} \quad 4.29$$

El flujo de oxígeno permeado normalizado podría calcularse con la ecuación 4.24.

En las pruebas de conversión de CH<sub>4</sub>, también se habrían de calcular la conversión de CH<sub>4</sub>, selectividad hacia los distintos productos *i* y los rendimientos, mediante las siguientes fórmulas:

$$X(\%) = \frac{F_{CH_4}^{entrada} - F_{CH_4}^{salida}}{F_{CH_4}^{entrada}} \cdot 100 \quad 4.30$$

$$S_i = \frac{(n_i \cdot F_i)}{F_{CH_4}^{entrada} - F_{CH_4}^{salida}} \cdot 100 \quad 4.31$$

$$Y_i(\%) = \frac{X \cdot Y_i}{100} \quad (2.11)$$

Para todas las especies  $i$  formadas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), siendo  $n_i$  el número de átomos de carbono de la especie  $i$ .

## 4.5 Referencias.

- [1] M. Balaguer, C. Solís, J.M. Serra, Structural-transport properties relationships on Ce 1- xLn xO 2- $\delta$  system (Ln = Gd, La, Tb, Pr, Eu, Er, Yb, Nd) and effect of cobalt addition, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7975–7982. <https://doi.org/10.1021/jp211594d>.
- [2] O. Czuprat, T. Schiestel, H. Voss, J. Caro, Oxidative coupling of methane in a BCFZ perovskite hollow fiber membrane reactor, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, American Chemical Society, 2010: pp. 10230–10236. <https://doi.org/10.1021/ie100282g>.
- [3] L. Di Felice, V. Middelkoop, V. Anzoletti, F. Snijkers, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, New high temperature sealing technique and permeability data for hollow fiber BSCF perovskite membranes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 107 (2016) 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.12.004>.
- [4] M. Guglielmi, Glass: Sol–Gel Coatings, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2001: pp. 3575–3579. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00636-7>.
- [5] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Springer New York, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [6] Myscope Microscopy Training, *Electron Microscopy Basics*, (n.d.). [https://myscope.training/#/M101level\\_1\\_9](https://myscope.training/#/M101level_1_9) (accessed December 13, 2020).
- [7] Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM): Servicio de Microscopía Electrónica: UPV, (n.d.). <http://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normalc.html> (accessed April 7, 2021).
- [8] Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg, (n.d.). [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html) (accessed April 7, 2021).
- [9] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [10] G.R. Heal, Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry, in: *Princ. Therm. Anal. Calorim.*, 2002: pp. 10–54. <https://doi.org/10.1039/9781847551764-00010>.

- 
- [11] A.S.A. Al-Fatish, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, M.R.H. Siddiqui, A.E. Abasaeed, Coke formation during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over alumina-supported nickel catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 364 (2009) 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.043>.
- [12] J. Garcia-Fayos, M.P. Lobera, M. Balaguer, J.M. Serra, Catalyst Screening for Oxidative Coupling of Methane Integrated in Membrane Reactors, *Front. Mater.* 5 (2018) 31. <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00031>.

## 5. Catalizadores para el reformado autotérmico de etanol a presión

### 5.1 Introducción

En la actualidad, el cambio del sistema energético prima el desarrollo e implementación de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. La utilización del hidrógeno como un vector energético se ha propuesto como una de las alternativas que permitirán alcanzar estos objetivos [1–3], para lo que se han de desarrollar tecnologías alternativas para la producción del hidrógeno renovable. La producción de hidrógeno renovable a partir de bioetanol es una alternativa a las tecnologías convencionales de producción de hidrógeno, de especial interés en la producción de hidrógeno *in situ* para sistemas de generación de energía o de movilidad.

La producción de hidrógeno a partir de etanol se puede llevar a cabo mediante 3 tipos de procesos: el reformado con vapor (SR), la oxidación parcial (POX) y el reformado autotérmico (ATR). El proceso de ATR ha suscitado un interés importante, por sus características adecuadas para la producción de hidrógeno en unidades remotas (*on-board*). Sus características permiten la operación a temperaturas moderadas, en unidades de poco tamaño, con un arranque sencillo y una respuesta dinámica veloz, teniendo buen rendimiento a hidrógeno y mayor eficiencia térmica [4]. Las reacciones de ATR utilizan la producción de energía de las reacciones exotérmicas de oxidación del etanol para suministrar el calor necesario para llevar a cabo las reacciones endotérmicas de reformado. La reactividad del etanol hace que la red de reacción de ATR sea compleja, como se ilustra en la Figura 5.1.

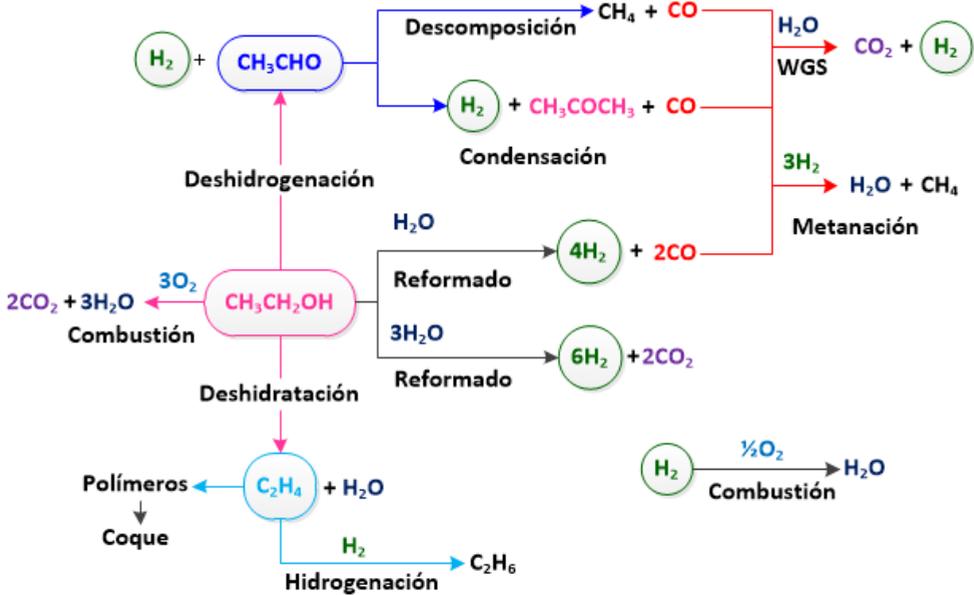


Figura 5.1. Red de reacción de ATR de etanol. Adaptada de [5]

Esta compleja red de reacciones de reformado, oxidación, deshidrogenación, deshidratación, etc... hace necesario el empleo de catalizadores que presenten el balance adecuado entre las distintas funciones, maximizando el rendimiento a hidrógeno, disminuyendo la formación de productos secundarios no deseados ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , hidrocarburos, coque) y manteniendo su estabilidad en las condiciones de proceso. Por lo general, los catalizadores más usados se basan en metales nobles como Rh, Ru, Pt, Pd y La, siendo los más activos los basados en Rh, y en metales no nobles como Co y Ni [6–11].

El rendimiento a hidrógeno de estas reacciones viene marcado por las condiciones de operación, siendo favorecido a altas temperaturas y a presión atmosférica, mayores S/C, y encontrándose un óptimo en la O/C de aproximadamente 0.4 [12]. A pesar del efecto negativo del aumento de presión sobre el rendimiento a hidrógeno [13,14], la realización de estos procesos a presión permite la producción de hidrógeno de alta pureza, facilitando su separación con membranas selectivas a hidrógeno y su utilización para la producción de energía [15–18].

Para este capítulo, se realizó el diseño y puesta a punto de una unidad de reformado autotérmico de etanol a escala intermedia entre laboratorio y planta piloto. Posteriormente, se evaluaron distintos tipos de catalizadores comerciales (Pt-Pd-La, Rh, Co) para el reformado autotérmico de etanol, estudiando su rendimiento bajo las condiciones de operación adecuadas para un proceso comercial de ATR y a una presión de operación entre 20 – 28 bar g. Tras identificar los catalizadores de Co como la opción preferida, por sus temperaturas moderadas de operación y mayor rendimiento a hidrógeno, se prepararon nuevos catalizadores en el laboratorio, tratando de optimizar su funcionamiento mediante la adición de dopantes tanto al Co como al soporte de \_\_\_\_, que le aportarían mejor rendimiento hacia los productos de interés y aumentarían la resistencia a la desactivación por formación de coque. Finalmente, la estabilidad de los catalizadores de Co con mejores resultados se probó en ensayos de 100 – 110 h en las condiciones reales de operación.

## **5.2 Diseño y ensamblaje del sistema de reacción de reformado autotérmico de etanol**

El diseño, fabricación y ensamblaje del reactor de reformado autotérmico de etanol (ATR por sus siglas en inglés: *Auto Thermal Reforming*) fue ejecutado como primer paso para llevar a cabo el estudio de este tipo de reacciones.

### **5.2.1 Especificaciones técnicas**

Las principales características de diseño del reactor fueron en base a los requerimientos técnicos para llevar a cabo las reacciones:

- El sistema tendría que soportar presiones de hasta 30 bar y el cuerpo del reactor temperaturas de hasta 900 °C.
- Disponer de dos o tres zonas distintas de calefacción: dos de ellas para la alimentación líquida, donde se alcanzarían hasta 500 °C, y otra para el calentamiento del cuerpo del reactor, con posibilidad de alcanzar hasta 800 °C.
- Dos líneas separadas de alimentación al reactor, una para alimentación de O<sub>2</sub> y otra para una mezcla vaporizada de etanol/agua, permitiendo el

calentamiento de esta última a un mínimo de 500 °C para la evaporación de la alimentación líquida.

- La alimentación de O<sub>2</sub> se debería realizar directamente en el punto de inicio del lecho catalítico, con una dosificación adecuada para optimizar las reacciones de combustión y un mejor aprovechamiento del calor producido.
- Monitorización y registro de la temperatura mediante inclusión de hasta cuatro sondas de temperatura en el reactor, insertadas dos desde la parte superior y otras dos desde la parte inferior, permitiendo así la monitorización de hasta cuatro temperaturas en distintas alturas del reactor al poder desplazar las sondas en toda la cámara de reacción.
- Aislamiento adecuado para permitir el funcionamiento del reactor en régimen adiabático, emulando así las condiciones reales deseadas para el reformador autotérmico, en el que se minimizan las pérdidas de calor para que se aproveche totalmente en las reacciones de reformado.
- Adecuación a la normativa de seguridad para el trabajo con O<sub>2</sub> a presión, dotando al montaje de los dispositivos de seguridad necesarios

### 5.2.2 Diseño, fabricación y ensamblaje del sistema de reacción

Teniendo en cuenta las especificaciones anteriormente descritas, se realizó el diseño de un reactor que permitiese la conducción de reacciones de ATR de etanol en una unidad en la que se trabajaría a una escala intermedia entre laboratorio y planta piloto. Al no existir un reactor con las características necesarias de tamaño, resistencia de materiales y sistemas auxiliares necesarios, se diseñó y fabricó una nueva unidad de reacción.

En la Figura 5.2 se muestra el plano con el ensamblaje del reactor considerado para la experimentación con ATR.

*Figura 5.2. Plano de ensamblaje del reactor ATR. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD)*

El diseño de reactor ATR se compone de los siguientes elementos:

- Cuerpo del reactor (elemento 1) consistente en tubo de aleación Inconel 625 de grado 2 de 50 cm de longitud, ID de 21 mm con un espesor de pared de 6.4 mm.
- Dos conectores VCR (elementos 2 y 6) de 1" fabricados en acero 316.
- Un disco de acoplamiento de entrada (elemento 3) y otro de salida (elemento 7) de acero 316 soldados a los conectores VCR (elemento 2 y 6).
- Dos conducciones de acero 316 soldadas al disco de acoplamiento (elemento 3) para la alimentación de O<sub>2</sub> con un tubo de 1/8" (elemento 4) y para la alimentación de mezcla etanol/agua con un tubo de 1/4" (elemento 5).
- Una unión T de 1/4" de acero 316 (elemento 8) soldada al disco de acoplamiento de salida (elemento 7) permitiendo salida de los productos de reacción e introducción de sonda de temperatura inferior.

El diseño del reactor se hizo utilizando para el cuerpo del reactor un tubo de aleación Inconel 625 grado 2. El cuerpo del reactor se soldó a dos manguitos de tipo VCR (*Swagelok*), racores empleados para el sellado a presión mediante el cierre cuando una junta metálica se comprime entre los dos labios durante el acoplamiento de una tuerca macho y una tuerca hembra (piezas 2 y 6 en la figura). El manguito de la parte de la entrada se soldó a un disco que ejerce de tapadera y a su vez está soldado a dos tubos de acero de 1/4" que sirven para la entrada de las dos tomas de alimentación y de una de las sondas para termopar (conjunto de piezas 2-5). El manguito de la parte de la salida se soldó a un disco tapadera soldado a una unión de tipo T de 1/4", por la que se introduce una sonda de temperatura y por la que salen los productos del reactor.

#### 5.2.2.1 *Diseño del sistema de distribución de oxígeno.*

El reactor se diseñó de manera que la alimentación vaporizada de etanol y agua entrara precalentada al reactor y la corriente de O<sub>2</sub> se realizara a la altura del lecho.

El diseño del sistema de distribución de  $O_2$  se hizo tratando de favorecer la mezcla, y que la combustión se produzca de manera homogénea a lo ancho del reactor. Para que de esta manera, el calor generado se distribuyese más homogéneamente en todo el ancho del lecho, maximizando así el aprovechamiento del catalizador. Además, el diseño correcto de esta pieza es fundamental para que las reacciones exotérmicas de combustión tengan lugar en el lecho catalítico y así no se generen llamas.

El diseño elegido (Figura 5.3) es de un anillo cilíndrico con dimensiones de 24,3 mm. de longitud, 19,3 mm de diámetro externo, 10,62 mm de diámetro interno. El anillo está soldado por una de sus caras a un tubo de acero de 1/8" por el que entra el  $O_2$ , y por la otra cara, tiene 6 orificios de 1 mm de diámetro situados a 8 mm del centro geométrico por las que el  $O_2$  fluye hacia el interior del reactor.

*Figura 5.3. Concepto de diseño del distribuidor de oxígeno. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD)*

## 5.3 Puesta en marcha y mejoras técnicas en la instalación

### 5.3.1 Pruebas de prendido

Como inicialmente se desconocía el comportamiento de la reacción de reformado de etanol durante su arranque, se llevó a cabo un estudio del prendido de la reacción para determinar varios parámetros que garanticen un arranque correcto en un procedimiento repetitivo: la temperatura mínima necesaria en el lecho para que el catalizador se active, el rango de temperaturas admisible en la entrada de la alimentación, y el modo de dosificación de  $O_2$ .

El procedimiento fijado para el arranque del reactor fue el siguiente:

- Presurización del reactor con  $N_2$  hasta la presión de operación fijada.
- Activación de los elementos calefactores del sistema a las temperaturas fijadas. La temperatura del precalentador se fijaría a la designada para la entrada de la alimentación, y la temperatura del horno del reactor se fijaría en el valor deseado para precalentar el lecho antes de la reacción.
- Una vez alcanzadas las temperaturas, se arrancarían la alimentación de etanol y agua y se desconectaría la calefacción del lecho, para trabajar en modo autotérmico. La alimentación estándar de líquido se fijó en 4.5 mL/min
- Tan pronto se observa la disminución de la temperatura en el interior del lecho a raíz del comienzo de las reacciones de reformado, se inicia la alimentación de  $O_2$ , de manera gradual hasta alcanzar el valor de consigna fijado, normalmente entre 300 y 500 NmL/min, vigilando que no se produzca un calentamiento muy repentino por encima de la temperatura máxima de diseño, que se corresponde con  $900^\circ C$  para la presión de operación de 30 bar.

En todas las pruebas se observaron arranques rápidos y bien controlados, en los que la temperatura aumentó rápidamente de manera controlada. La Figura 5.4 muestra el perfil típico durante el arranque. Los datos se corresponden con las pruebas de los catalizadores de Co-Fe/CD2, aunque el perfil de temperaturas en los arranques fue del mismo tipo para todos los catalizadores probados en este

trabajo. El lecho se encuentra precalentado a la temperatura fijada (1), y una vez se arranca la alimentación, la temperatura en la parte superior del lecho ( $T_1$ ) comienza a disminuir por las reacciones de reformado, y la temperatura en la zona baja del lecho ( $T_2$ ) la sigue con cierto retraso. Una vez se alcanza el punto de ignición (3), la temperatura en la zona de la entrada de  $O_2$  comienza a aumentar rápidamente, seguida de las temperaturas en las zonas más bajas. Finalmente, en unos pocos minutos, la velocidad de aumento de la temperatura se ralentiza (4), y el aumento de temperatura continua hasta alcanzarse unas condiciones más estables.

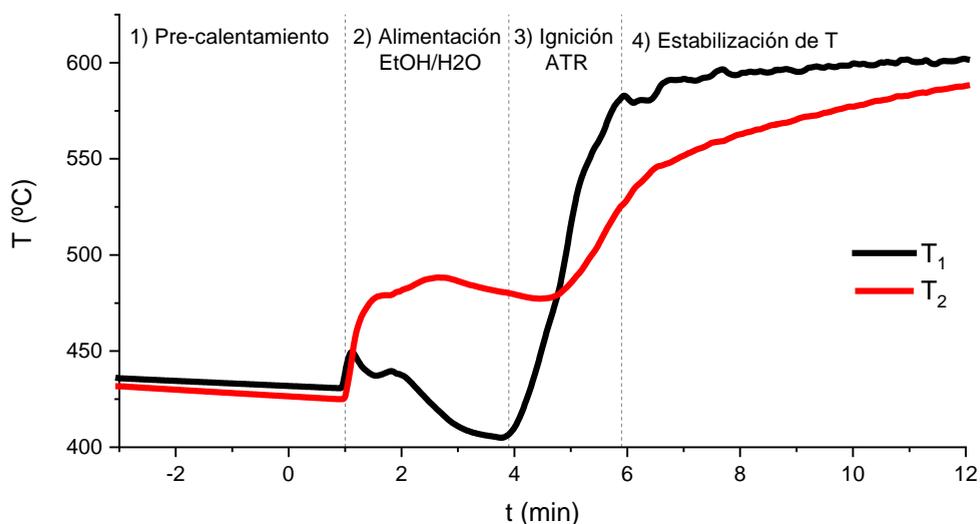


Figura 5.4. Evolución típica de las temperaturas en el lecho durante el arranque de las reacciones de reformado autotérmico de etanol.

Durante el transcurso de los estudios sobre las reacciones de reformado autotérmico, se hicieron numerosas pruebas con distintos catalizadores y condiciones de arranque. Los arranques en todas las pruebas siguieron el mismo patrón al ya mostrado.

Los factores que desfavorecen la capacidad de arranque serían los flujos bajos de alimentación, y las temperaturas bajas tanto en el lecho como en la alimentación. En este aspecto, todas las pruebas arrancaron exitosamente a partir de caudales de alimentación iguales o mayores a 4 mL/min, con temperaturas de

precalentamiento del lecho desde 350 °C, y con la alimentación precalentada a 350 °C.

Otro factor a tener en cuenta sería la proporción de O<sub>2</sub> en la mezcla para permitir la ignición, o el comienzo del régimen autotérmico. Los valores de la relación de oxígeno a carbono (O/C) a partir de los cuales se observó la ignición fueron de aproximadamente 0.14 en todas las pruebas, siendo este el valor mínimo que sería necesario para conseguir el arranque de la reacción en modo autotérmico.

### 5.3.2 Mejoras en el aislamiento del reactor

El proceso de reformado autotérmico aprovecha el calor generado por las reacciones de oxidación de etanol para suministrar el aporte de energía necesario para las reacciones endotérmicas de reformado. Por ello, resulta importante el correcto aislamiento del reactor, minimizando así las pérdidas de calor hacia el exterior. Idealmente, este tipo de proceso se llevaría a cabo en un reactor adiabático, aprovechándose todo el calor generado para las reacciones de reformado.

La Figura 5.5 ilustra los efectos de la pérdida de calor generado en el reactor sobre la composición del gas resultante del reformado. Para ello se consideró un modelo simulado mediante el software Aspen Plus V10, con un modelo de minimización de la energía libre de Gibbs, considerando la ecuación de estado predictiva de Soave-Redlich-Kwong para el cálculo de los coeficientes de fugacidad requeridos para el análisis termodinámico. Los cálculos se basan en una alimentación de etanol y agua con S/C de 3, empleando una relación O/C de 0.3, a una presión de 20 bar g, con la alimentación entrando al reactor a 500°C. En un reactor adiabático no se produciría pérdida de calor, mientras que la pérdida de calor del 100% se produciría en un modelo de reactor isotérmico, en el que la temperatura se mantiene constante entre la entrada y la salida del reactor, disipándose el calor producido en las reacciones exotérmicas que no es aprovechado en las reacciones endotérmicas.

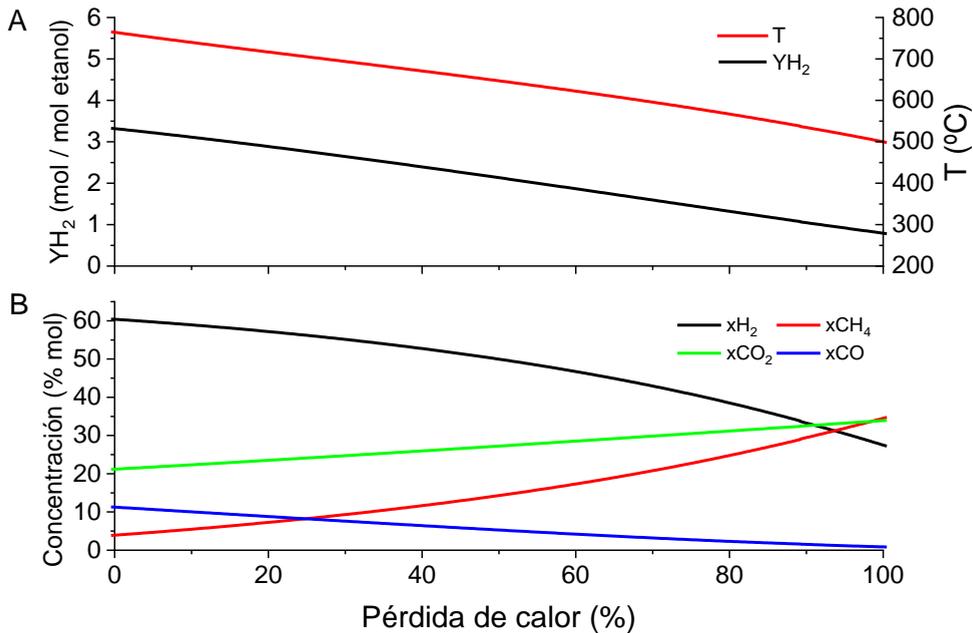


Figura 5.5. Modelado de la reacción de reformado autotérmico de etanol. Efecto de las pérdidas de calor en el reactor sobre A) la temperatura alcanzada en el reactor y el rendimiento a hidrógeno y B) la composición del gas producido en base seca.

Como se desprende de la figura, las pérdidas de calor en el sistema afectan de manera importante el rendimiento en la producción de H<sub>2</sub>, al ser este dependiente de la temperatura alcanzada en el reactor. Las mayores pérdidas de calor causan menores temperaturas en el reactor, desfavorables para las reacciones de reformado, produciéndose así una corriente de salida con menor cantidad de H<sub>2</sub> y CO y más rica en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

Desde el inicio de las pruebas de reacción, el aislamiento del reactor fue mejorándose con el objetivo de trabajar en un régimen más cercano al adiabático, y así simular con mayor fidelidad las condiciones esperadas en una unidad escalada del reformador. Las primeras pruebas se realizaron con un material aislante conformado por una manta de un material espumoso de tipo aerogel de sílice. Como se puede ver en la Figura 5.6 A), este aislamiento no llegaba a cubrir toda la longitud del reactor, y la capa aislante tenía un espesor insuficiente. Como consecuencia, la pérdida de calor en el reactor era elevada, lo cual incluso se podía

sentir con tan solo acercarse al reactor durante la operación. Vista la necesidad de mayor aislamiento, se cambió el material aislante por otro basado en un tejido microporoso estructurado en paneles flexibles (Figura 5.6 B), con el que se hicieron parte de los primeros ensayos catalíticos, con los catalizadores comerciales #1, #2 y #3 (en parte).

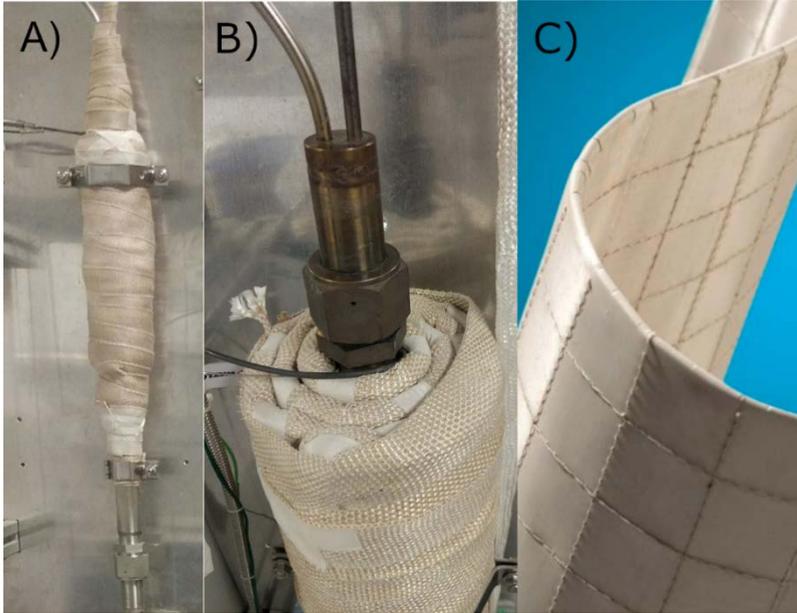


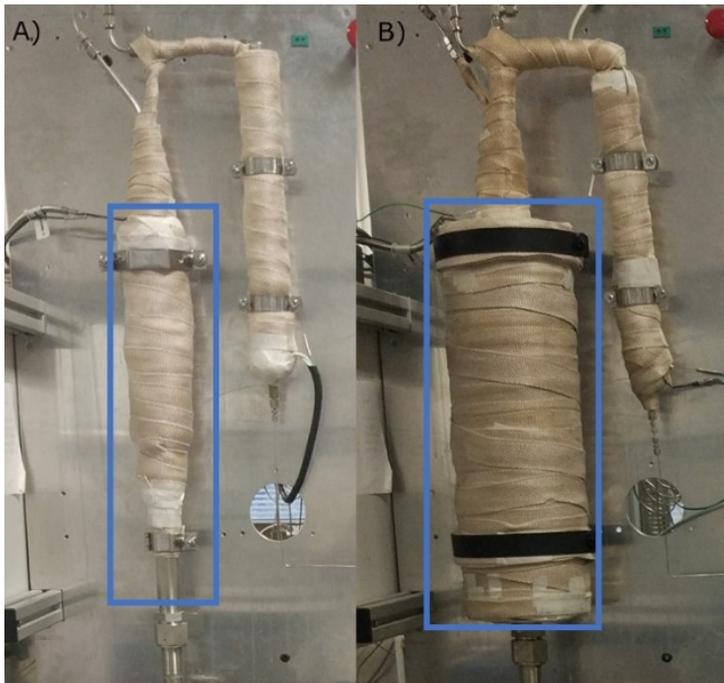
Figura 5.6. Imágenes de la evolución del aislamiento empleado en el reactor de reformado autotérmico a lo largo de las distintas pruebas. A) Primer aislamiento, con manta de sílice tipo aerogel. B) Segundo aislamiento, con tejido microporoso de paneles flexibles. C) Material de tejido microporoso de paneles flexibles usado para el aislamiento.

Las pruebas con el catalizador comercial #1 revelaron su baja actividad para el proceso de reformado autotérmico de etanol, observándose temperaturas bajas en el régimen autotérmico y necesitándose el aporte externo de calor para producir un rendimiento dentro de lo aceptable (ver apartado 5.4.3). Para el catalizador comercial #2 los resultados fueron mejores, al alcanzarse temperaturas máximas altas, en el rango de 700 – 850°C y una producción de hidrógeno razonable (5.4.4). Para el catalizador comercial #3, basado en cobalto soportado en óxido de cerio, se produjeron unos buenos resultados de productividad de hidrógeno, aunque las temperaturas observadas fueron menores. En vista de la mejora alcanzable al

aumentar las temperaturas, se hizo una nueva mejora en el aislamiento del reactor, que sería la definitiva.

El nuevo aislamiento consistió en una coquilla sólida fabricada a medida para el reactor, cuyo detalle se muestra en la Figura 5.7 y su montaje final se ve en la Figura 5.8. Todos los cambios en el aislamiento relatados mejoraron los resultados alcanzados en el reformado autotérmico de etanol, al mejorar las temperaturas alcanzadas en el reactor en el modo autotérmico para unas condiciones dadas de entrada. En el apartado 5.4.5.3 se puede observar el efecto obtenido con el cambio entre la segunda y la tercera solución de aislamiento, con mayores temperaturas a lo largo de todo el lecho, incrementando la conversión y el rendimiento a hidrógeno para condiciones similares.

*Figura 5.7. Detalle del interior de la coquilla de aislamiento térmico del reactor de reformado autotérmico de etanol. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD)*



*Figura 5.8. Aislamiento antes (A) y después (B) de los cambios relatados.*

## 5.4 Identificación y evaluación de catalizadores para el proceso de reformado autotérmico de etanol

### 5.4.1 Catalizadores evaluados

En una primera serie de pruebas se evaluaron cuatro catalizadores comerciales con distintos metales activos y soportes, que se detallan en la Tabla 5.1.

*Tabla 5.1. Catalizadores comerciales evaluados. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD)*

### 5.4.2 Condiciones de los ensayos

Para la evaluación de estos catalizadores, se establecieron unas condiciones de operación de referencia, correspondientes con los valores de diseño fijados para el proceso de reformado autotérmico. Dichas condiciones de referencia son las siguientes:

- Alimentación de etanol/agua: 4,5 mL/min etanol y agua
- Relación S/C: 2 y 2.5.
- Relación O/C: 0.22 – 0.36.
- Presión: 20-28 bar g.
- Activación de los catalizadores:
  - los catalizadores de metales nobles (catalizador comercial #1 y #2) no requerirían una activación previa al inicio de la reacción.
  - los catalizadores de Co requieren de una activación previa, para la reducción del Co a su forma metálica. La reducción antes de cada prueba se hizo empleando una corriente de 10% H<sub>2</sub> / Ar, a una temperatura de 500°C, durante 4 h.
- Procedimiento de arranque de las reacciones: el procedimiento de arranque empleado fue el descrito en el apartado anterior (5.3.1):(i) presurización con N<sub>2</sub>, (ii) precalentamiento del reactor, (iii) alimentación de etanol – agua y desconexión de la calefacción del reactor, (iv) alimentación de O<sub>2</sub>. La temperatura a la que se precalentó el reactor fue de 450 – 550°C

#### 5.4.2.1 Tipos de ensayos y programación de paradas durante las pruebas

En la evaluación de los catalizadores para el reformado autotérmico de etanol, se programaron ensayos en los que se modificaron distintos parámetros de la reacción para el estudio de sus efectos sobre el rendimiento en el reactor, con el fin de llegar a los parámetros óptimos para la producción de hidrógeno en las condiciones deseadas. Entre los ensayos realizados se reseñan:

- Variaciones de las condiciones de operación:
  - caudal de entrada etanol – agua (F)
  - relación S/C
  - relación O/C
  - temperatura de precalentamiento de la alimentación etanol – agua
  - presión (P)
- Variaciones de la carga de catalizador / longitud del lecho.
- Aporte de calor adicional a la reacción ( $T_H$ ): en varios experimentos, se realizó un aporte externo de calor al reactor mediante el uso de la resistencia de calefacción del cuerpo del reactor. Con ello, se valoró el efecto de alcanzar una mayor temperatura cuando el calor producido por las reacciones de ATR no era suficiente para llegar a ella. La temperatura fijada para este parámetro se muestra en las tablas de resultados abreviada como  $T_H$ .
- Paradas y repeticiones de arranques durante las pruebas: el sistema de reacción empleado presentaba ciertas limitaciones que dificultaron que las pruebas se pudieran continuar de manera autónoma durante las noches y fines de semana. Principalmente, los elevados caudales de líquido alimentados hacían necesaria la purga del depósito de recogida del condensado a la salida cada 4 horas.

Durante estos periodos el reactor se mantenía en condiciones inertes, parándose la alimentación de etanol, agua y oxígeno y alimentándose nitrógeno al reactor, que se mantenía a una temperatura entre 450 – 500°C.

La realización necesaria de estas paradas se tomó como una prueba de estrés para los catalizadores en las condiciones de operación reales de un reformador, para el que sería deseable la capacidad del catalizador de hacer paradas y arranques manteniendo su rendimiento inalterado. En este sentido, se probó la reproducibilidad de los resultados durante la realización de ciclos de paradas y arranques en condiciones similares.

Los resultados obtenidos en los ensayos de reformado autotérmico de etanol se mostrarán a continuación en una serie de apartados. Los resultados se resumen en varias tablas, en las que se muestran las condiciones operativas de cada uno de los ensayos, así como los resultados correspondientes a cada una de las condiciones. Los resultados presentados son:

- Temperaturas en el lecho: al operarse en el régimen autotérmico, las temperaturas alcanzadas en el lecho variaron en función del catalizador empleado y de las condiciones de operación. Los registros de temperatura en las distintas alturas del lecho arrojan información importante sobre el tipo de reacciones predominantes. Las temperaturas se registraron en distintas alturas del lecho:
  - $T_1$ : temperatura en la zona de entrada del lecho, coincidente con el lugar donde se mezclan la alimentación de etanol – agua y de oxígeno.
  - $T_2$ : temperatura registrada en la zona final del lecho.
  - $T_{\text{máx}}$ : en algunos ensayos se observó que el punto de máxima temperatura no se hallaba en la zona inicial del lecho, sino en un punto intermedio. Para estos casos, se añadió este registro en las tablas de resultados.
- Conversión de etanol (X)
- Rendimientos de productos: producción de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  en relación con el caudal molar de etanol alimentado.
- Selectividad a productos de carbono

***Nota del autor: El resto del contenido de este capítulo ha sido limitado debido a su carácter confidencial. La protección de este contenido se ha llevado a cabo de acuerdo a lo establecido por el Real Decreto 99/2011 y la Normativa de los estudios de doctorado en la Universitat Politècnica de València, que regula la limitación de la difusión pública de la tesis para los trabajos realizados bajo acuerdos de confidencialidad. El carácter confidencial de esta tesis doctoral fue aprobado por la Comisión Permanente de Dirección de la Escuela de Doctorado a fecha de 28 de abril de 2021. Los acuerdos de confidencialidad concernientes a este trabajo se encuentran registrados por el Servicio de Gestión de la I+D+i (SGI) de a Universitat Politècnica de València bajo las claves específicas 20170537 y 20190429.***

## 5.5 Referencias

- [1] EUR-Lex - 52020DC0301 - A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe, (n.d.). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301> (accessed March 4, 2021).
- [2] Hoja de Ruta del Hidrógeno, (n.d.). <https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/hoja-de-ruta-del-hidrogeno-renovable.aspx> (accessed March 4, 2021).
- [3] El Gobierno aprueba la “Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable,” (n.d.). <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-noticias/el-gobierno-aprueba-la-hoja-de-ruta-del-hidrogeno-una-apuesta-por-el-hidrogeno-renovable/tcm:30-513814> (accessed March 4, 2021).
- [4] Z. Khila, I. Baccar, I. Jemel, A. Houas, N. Hajjaji, Energetic, exergetic and environmental life cycle assessment analyses as tools for optimization of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 17723–17739. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.225>.
- [5] J. Llorca, V.C. Corberán, N.J. Divins, R.O. Fraile, E. Taboada, Hydrogen from Bioethanol, in: *Renew. Hydrog. Technol.*, Elsevier, 2013: pp. 135–169. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00007-6>.
- [6] D.K. Liguras, K. Goundani, X.E. Verykios, Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts, *J. Power Sources*. 130 (2004) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.008>.
- [7] V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos, Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts, *J. Power Sources*. 145 (2005) 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.041>.
- [8] E.B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO<sub>2</sub>, Co-Rh/SiO<sub>2</sub> and Co-Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes, *J. Catal.* 257 (2008) 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.001>.
- [9] A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, K.R. Souza, L. V. Mattos, F.B. Noronha, The effect of space time on Co/CeO<sub>2</sub> catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol, *Catal. Commun.* 11 (2010) 736–740. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.02.005>.
- [10] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *J. Power Sources*. 123 (2003) 10–16. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00437-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00437-3).
- [11] A. Gutierrez, R. Karinen, S. Airaksinen, R. Kaila, A.O.I. Krause, Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 8967–8977. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.129>.
- [12] Z. Khila, N. Hajjaji, M.-N. Pons, V. Renaudin, A. Houas, A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming processes, *Fuel Process. Technol.* 112 (2013) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.013>.
- [13] A.M. Karim, Y. Su, J. Sun, C. Yang, J.J. Strohm, D.L. King, Y. Wang, A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.041>.
- [14] D. Xiang, P. Li, X. Yuan, Process Modeling, Optimization, and Heat Integration of

- Ethanol Reforming Process for Syngas Production with High H<sub>2</sub>/CO Ratio, Processes. 7 (2019) 960. <https://doi.org/10.3390/pr7120960>.
- [15] D.D. Papadias, S.H.D. Lee, M. Ferrandon, S. Ahmed, An analytical and experimental investigation of high-pressure catalytic steam reforming of ethanol in a hydrogen selective membrane reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 2004–2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.042>.
- [16] R. Zacharias, S. Visentin, S. Bock, V. Hacker, High-pressure hydrogen production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 7943–7957. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.257>.
- [17] V. Subramani, C. Song, Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming, in: *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008: pp. 65–106. <https://doi.org/10.1039/b602364a>.
- [18] S. Cavallaro, S. Freni, Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 465–469. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00107-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00107-7).

## 6. Optimización y escalado industrial de catalizadores de Co para el reformado autotérmico de etanol

### 6.1 Introducción

En el anterior capítulo, se evaluaron distintos tipos de catalizadores para el reformado autotérmico de etanol a presión. Entre los catalizadores estudiados los basados en cobalto produjeron los resultados más adecuados para su implementación en el proceso de reformado, con los mayores rendimientos a hidrógeno, de hasta 2.9 mol H<sub>2</sub> / mol etanol, operando a temperaturas en el rango de 700°C, con un rendimiento y actividad estables durante 100 h en reacción.

En este capítulo, se extiende el estudio sobre este tipo de catalizadores, probando varias formulaciones distintas que se produjeron por un fabricante con capacidad de producción a escala industrial. Para la obtención de resultados con validez para la realización de estudios de ingeniería del proceso de un reformador de bioetanol, se emplearon las condiciones de operación fijadas tras a partir de los resultados del anterior capítulo, ajustándose los parámetros de reacción, empleándose catalizadores producidos a nivel comercial y empleando una alimentación de bioetanol comercial. Las condiciones fijadas de estas pruebas se dan más adelante en este mismo capítulo (apartado 0). La adaptación de las condiciones de proceso se hizo mediante los resultados obtenidos en el capítulo anterior, que permitió la realización de cálculos para la ingeniería del proceso, mostrando la capacidad de aumentar la temperatura de precalentamiento de la alimentación, lo que a su vez permitiría operar bajo las temperaturas de operación deseadas empleando una menor relación O/C.

Las formulaciones de catalizador estudiadas incluyeron Co en la fase activa, con una proporción entorno al 10% p., probándose la inclusión de hasta 4 agentes dopantes. La elección de nuevos dopantes se probó tras constatarse que los catalizadores seleccionados tras el capítulo anterior no producían resultados tan buenos bajo las nuevas condiciones de reacción.

El proceso de fabricación de los catalizadores se llevó a cabo por un proveedor industrial, con capacidad de producción a la escala comercial requerida para la unidad del reformador. El nombre del proveedor no se puede especificar, al considerarse parte de la confidencialidad de este trabajo. El procedimiento de preparación consistió en (i) la síntesis del material de soporte, (ii) la extrusión del soporte, (iii) la impregnación del soporte con los metales activos en una disolución acuosa y (iv) la calcinación de los catalizadores.

La utilización de bioetanol en la alimentación probaría la validez de estos catalizadores bajo las condiciones de proceso reales, pues la presencia de impurezas en el bioetanol podría dar lugar a la desactivación de los catalizadores evaluados [1,2].

## 6.2 Condiciones de los ensayos

La evaluación de catalizadores para el ATR de etanol realizada en el anterior capítulo se hizo bajo las siguientes condiciones de operación:

- Alimentación de bioetanol/agua: 4.5 mL/min etanol y agua
- Relación S/C: 2 y 2.5.
- Relación O/C: 0.22 – 0.36
- Presión: 20-28 bar g.
- Temperatura de entrada de la alimentación: 400 °C

Para los estudios detallados en el presente capítulo, se modificaron varios de estos parámetros para operar en las condiciones reales de una unidad de ATR de etanol comercial. Estas condiciones vienen dadas por el proceso de ingeniería desarrollado a partir de los resultados obtenidos con los catalizadores de Co en el capítulo anterior. Los principales cambios pasarían por la optimización térmica de la unidad, pues conociendo los resultados anteriores, se comprobó la posibilidad de aprovechar el calor resultante de las reacciones de ATR para el mayor precalentamiento de la alimentación, pudiéndose operar en condiciones más favorables para el proceso:

- Alimentación de etanol – agua:
  - Los caudales de alimentación se mantuvieron entre 4 y 5 mL/min

- La relación S/C se aumentó desde 2.5 hasta 3. La operación en una relación S/C superior favorece termodinámicamente la producción de H<sub>2</sub> y a su vez disminuye la formación de coque durante las reacciones [4–7]
- Durante estas pruebas, se usaron alimentaciones de etanol absoluto (sintético) y de bioetanol, para probar la eficacia de los catalizadores probados usando una corriente de bioetanol. El bioetanol comercial presenta impurezas que pueden envenenar los catalizadores y dar lugar a su desactivación en el proceso [1–3]. Por ello, sería necesaria la evaluación de los catalizadores en periodos largos de operación usando bioetanol [8]. El bioetanol utilizado para estos estudios fue suministrado por un proveedor comercial, y su composición cumplía con la norma UNE-EN 15376-2015 [9]. Los detalles de la norma marcan que el combustible de bioetanol reúna las características de composición dadas en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Requisitos generales aplicables y métodos de ensayo del etanol sin desnaturalizar. Norma UNE-EN 15376-2015 [9]

| Propiedad   | Unidades         | Límites                 |        | Método de ensayo                 |
|---|------------------|-------------------------|--------|----------------------------------|
|   |                  | Mínimo                  | Máximo |                                  |
| Contenido en etanol + alcoholes superiores saturados    | % (m/m)          | 98.7                    |        | EN 15721                         |
| Contenido en monoalcoholes saturados superiores (C3-C5) | % (m/m)          |                         | 2.0    | EN 15721                         |
| Contenido en metanol                                    | % (m/m)          |                         | 1.0    | EN 15721                         |
| Contenido en agua                                       | % (m/m)          |                         | 0.300  | EN 15489<br>EN 15692             |
| Acidez total (expresada como ácido acético)             | % (m/m)          |                         | 0.007  | EN 15491                         |
| Conductividad eléctrica                                 | $\mu\text{S/cm}$ |                         | 2.50   | EN 15938                         |
| Aspecto   |                  | transparente e incoloro |        | EN 15769                         |
| Contenido en cloruro inorgánico                         | mg/kg            |                         | 1.5    | EN 15492                         |
| Contenido en sulfatos                                   | mg/kg            |                         | 3.0    | EN 15492                         |
| Contenido en cobre                                      | mg/kg            |                         | 0.100  | EN 15488<br>EN15837              |
| Contenido en fósforo                                    | mg/l             |                         | 0.15   | EN 15487<br>EN 15837             |
| Contenido en materia no volátil                         | mg/100 ml        |                         | 10     | EN15691                          |
| Contenido en azufre                                     | mg/kg            |                         | 10.0   | EN 15485<br>EN 15486<br>EN 15487 |

- Integración térmica y aprovechamiento de calor:
  - Los resultados obtenidos previamente indicarían que la corriente de salida tendría una temperatura cerca de los 700°C. La integración de un intercambiador de calor permitiría aprovechar este calor para el precalentamiento de la alimentación de la entrada hasta 500°C, aumentando con ello la temperatura en el reactor, favorablemente para la producción de H<sub>2</sub>. Por ello, en estas pruebas la alimentación de etanol – agua se precalentaba hasta 500°C.

- A razón del punto anterior, las temperaturas de operación deseadas podrían alcanzarse bajo una menor relación O/C, disminuyendo así el consumo de O<sub>2</sub> de la unidad. Por ello, se buscaría operar bajo la relación O/C mínima posible. Los valores para la O/C deseable se fijaron entre 0.2 – 0.3.
- Presión: para las pruebas del anterior capítulo, se operó a presiones entre 20 – 28 bar g. No se observaron diferencias importantes en cuanto al rendimiento dentro de este rango. En las pruebas que se presentan a continuación, la presión quedó fijada en 20 bar g. Esta elección se debió a la mayor simplicidad en la operación a 20 bar g, ya que la operación a 28 bar g se encontraría demasiado cerca del límite de 30 bar g fijado por la alimentación de oxígeno, lo cual podría dar lugar a discontinuidades en la alimentación de oxígeno en el caso de producirse aumentos de la presión en el reactor, en el que a veces la regulación de la presión sufría ciertas oscilaciones. La operación a 20 bar g sería suficiente para la integración de esta unidad con sistemas de separación de hidrógeno aguas abajo del reactor.
- La temperatura de operación en el régimen autotérmico quedaría fijada, por diseño, por debajo de los 750°C. En el rango de temperaturas de 700 – 750°C se operaría bajo un valor equilibrado en el que la temperatura sería suficiente para alcanzar un rendimiento de H<sub>2</sub> adecuado y no tan alta como para posibilitar los efectos de desactivación de los catalizadores por sinterización de las partículas metálicas o pérdida excesiva de porosidad y área superficial.
- Activación de los catalizadores: los catalizadores de Co estudiados en este capítulo se redujeron en el mismo reactor empleando una corriente de 10% H<sub>2</sub> / Ar, a una temperatura de 500°C, durante 4 h.
- Procedimiento de arranque de las reacciones: el procedimiento de arranque empleado fue el descrito en el capítulo anterior (5.3.1): (i) presurización con N<sub>2</sub>, (ii) precalentamiento del reactor, (iii) alimentación de etanol – agua y desconexión de la calefacción del reactor, (iv) alimentación de O<sub>2</sub>. La temperatura a la que se precalentó el reactor fue de 400 °C.

**Nota del autor:** El resto del contenido de este capítulo ha sido limitado debido a su carácter confidencial. La protección de este contenido se ha llevado a cabo de acuerdo a lo establecido por el Real Decreto 99/2011 y la Normativa de los estudios de doctorado en la Universitat Politècnica de València, que regula la limitación de la difusión pública de la tesis para los trabajos realizados bajo acuerdos de confidencialidad. El carácter confidencial de esta tesis doctoral fue aprobado por la Comisión Permanente de Dirección de la Escuela de Doctorado a fecha de 28 de abril de 2021. Los acuerdos de confidencialidad concernientes a este trabajo se encuentran registrados por el Servicio de Gestión de la I+D+i (SGI) de a Universitat Politècnica de València bajo las claves específicas 20170537 y 20190429.

## 6.3 Referencias

- [1] A. Le Valant, A. Garron, N. Bion, F. Epron, D. Duprez, Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. Impact of impurities: Heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine, Catal. Today. 138 (2008) 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.013>.
- [2] H. Devianto, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, H.I. Lee, The effect of impurities on the performance of bioethanol-used internal reforming molten carbonate fuel cell, in: Int. J. Hydrogen Energy, Pergamon, 2011: pp. 10346–10354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.070>.
- [3] Z. Khila, N. Hajjaji, M.-N. Pons, V. Renaudin, A. Houas, A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming processes, Fuel Process. Technol. 112 (2013) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.013>.
- [4] E.Y. García, M.A. Laborde, Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis, Int. J. Hydrogen Energy. 16 (1991) 307–312. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(91\)90166-G](https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90166-G).
- [5] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde, Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method, Int. J. Hydrogen Energy. 31 (2006) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.004>.
- [6] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra, Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis, Int. J. Hydrogen Energy. 21 (1996) 13–18. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00030-H](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00030-H).
- [7] M. Bilal, S.D. Jackson, The effect of impurities on the steam reforming of ethanol over ruthenium/alumina, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 4055–4064. <https://doi.org/10.1039/c4cy00560k>.
- [8] J. Rass-Hansen, R. Johansson, M. Møller, C.H. Christensen, Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 4547–4554. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.020>.

- [9] AENOR, UNE-EN 15376-2015. Combustibles para automoción. Etanol como componente de mezclas para gasolinas. Requisitos y métodos de ensayo., (2015).

## 7. Reactores de membrana con membranas de transporte de oxígeno

### 7.1 Introducción

Las membranas de transporte de oxígeno (OTM, siglas en inglés de *Oxygen Transport Membranes*), basadas en materiales con conductividad mixta iónica y electrónica (MIEC) resultan una alternativa de gran interés para la producción de  $O_2$  frente a las tecnologías tradicionales basadas en la separación criogénica del aire [1] y en los procesos de adsorción (PSA, *pressure swing adsorption*), que emplean tamices moleculares para la adsorción del  $N_2$  del aire [2]. Las OTM resultan totalmente selectivas al transporte de  $O_2$ , permitiendo la producción de oxígeno de alta pureza, con costes competitivos y con un amplio rango de capacidad de producción [3,4].

Entre los materiales con MIEC para la producción de oxígeno, las membranas basadas en composiciones de  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$  (BSCF) son de las más destacadas y las que ofrecen mayores flujos de oxígeno. El desarrollo de este material ha permitido avanzar desde flujos de permeación de  $1.4 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  reportados en los primeros trabajos conocidos [5] hasta los  $67.7 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  obtenidos con una membrana de  $60 \mu\text{m}$  de espesor [6]. Estas mejoras se han alcanzado mediante la optimización de estos materiales basadas en la reducción del espesor de las membranas [7–11] y en la activación catalítica de su superficie [12–14].

Las membranas de transporte de oxígeno también tienen aplicación en reactores de membrana, aplicándolas en procesos en los que sus propiedades resultan ventajosas permitiendo integrar las etapas de separación de oxígeno y de reacción, mejorando la eficiencia y selectividad de las reacciones al permitir la dosificación controlada del oxígeno, actuando como catalizadores, y mejorando la seguridad en procesos en los que se emplean reactivos inflamables o explosivos. Por ello, se ha investigado ampliamente sobre la aplicación de materiales basados en BSCF para su aplicación en procesos de oxicomustión [15–17], oxidación parcial de metano [18–22], acoplamiento oxidativo de metano [23–28],

deshidrogenación oxidativa de etano [29–33] o reformado autotérmico de etanol [34].

La estabilidad del BSCF en presencia de  $\text{CO}_2$  y vapor se puede ver comprometida por distintos mecanismos, como la formación de carbonatos en la superficie, especialmente a temperaturas entre 500-850°C [35–39], a un proceso de descomposición cinética generado por la diferencia de potencial químico de oxígeno a ambos lados de la membrana, generando una movilidad selectiva de alguno de los cationes de la composición [36,39–42], acompañada por la formación de fases secundarias, (por ejemplo una especie enriquecida en Ba y Co de composición  $\text{Ba}_6\text{Co}_4\text{O}_{12}$  [28]). Los diversos estudios consultados arrojan distintos resultados en cuanto a la preminencia o la coexistencia de uno o varios de estos mecanismos, pero en todos ellos se coincide en la inestabilidad del BSCF en atmósferas que contienen  $\text{CO}_2$ . Es por ello que uno de los retos para la utilización de BSCF en procesos con presencia de  $\text{CO}_2$  se halla en conferirle resistencia en estas condiciones.

Una estrategia para utilizar las membranas de BSCF en estos entornos pasaría por aplicarle tratamientos superficiales que le confieran estabilidad y resistencia sin perder su funcionalidad para la permeación de oxígeno; es decir, que aúnen la resistencia en presencia de  $\text{CO}_2$  y humedad con una conductividad mixta iónica y electrónica adecuada. La aplicación de capas superficiales porosas sobre membranas de permeación de oxígeno puede aportar mejoras sobre el rendimiento de las mismas, aumentando el flujo de permeado [43–47], promoviendo la actividad catalítica [32,48] y otorgándoles resistencia en presencia de  $\text{CO}_2$  [49].

Entre los materiales con MIEC y resistencia en presencia de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se encuentran los compuestos mixtos de fluoritas y espinelas como  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-5}$  [50,51] y compuestos basados en cerias dopadas como CTO [52] y CGO [53].

En este capítulo, se evalúa la utilización de membranas tubulares de BSCF en distintas aplicaciones de reacción, valorando su uso un reactor de reformado autotérmico de etanol, y en reacciones oxidativas de metano. Asimismo, se estudia

el efecto que otorgan a estas membranas distintos recubrimientos porosos aplicados sobre su superficie mediante *dip-coating*.

## 7.2 Membranas tubulares

Las geometrías más habituales de las membranas de transporte de oxígeno son la planar y la tubular. En la investigación de este tipo de materiales a escala de laboratorio, es frecuente la utilización de membranas planas con forma de disco con tamaños en torno a 10-20 mm de diámetro y espesores de debajo de 1 mm, por la mayor simplicidad en su fabricación y la menor cantidad de material necesaria, la facilidad en su manejo y la posibilidad de operar con ellas en un rango de temperaturas uniforme sin gradientes de temperatura en el reactor. Algunas de sus desventajas radican en la mayor complejidad para su sellado, y su menor resistencia mecánica debida a la geometría planar.

Las membranas de geometría tubular presentan varias ventajas en su aplicación práctica en reactores catalíticos de membrana: su geometría les confiere mayor relación área / volumen, permitiendo un mayor flujo de oxígeno en el mismo volumen de reactor, y cuentan con mayor resistencia mecánica, que permite la aplicación de mayores presiones, mejorando su rendimiento. Entre sus desventajas, se cuentan la mayor complejidad en su fabricación, o la existencia de mayores gradientes de temperatura en los reactores donde se emplea.

Para los trabajos recogidos a continuación se emplearon membranas capilares de  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  fabricadas por el *Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)*. Las membranas se fabricaron por extrusión plástica siguiendo la metodología descrita por Schulz *et al.* [54], obteniéndose membranas capilares de 220 mm de longitud, 3.25 mm de diámetro externo, y 2.55 mm de diámetro interno, con el consiguiente espesor de pared de 0.35 mm. Los capilares se cerraron en uno de los extremos uniéndolos a un disco plano de silicio mediante soldadura reactiva en aire [55], marcando una temperatura máxima de utilización de 950°C. La Figura 7.1 muestra las fotografías de las membranas empleadas. En la Figura 7.2 se muestran las micrografías tomadas por SEM de una de las membranas tras su fabricación. En ella, se aprecia como el material presenta la porosidad oclusiva característica de este material, que suele tener una

densidad del orden del 95%. A pesar de esta porosidad oclusiva, las membranas son impermeables al paso del gas, por lo que no se producen fugas en este tipo de materiales.



Figura 7.1. Fotografías de los capilares de BSCF empleados. La imagen inferior muestra en detalle la parte del sellado en uno de los extremos de los capilares.

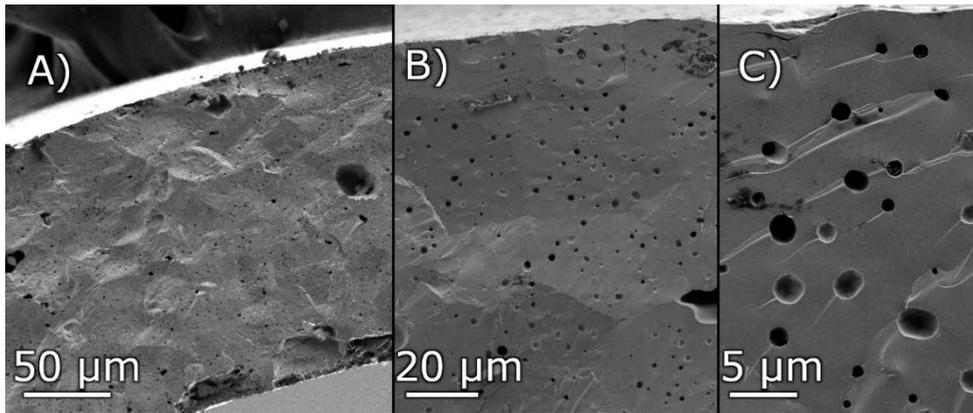


Figura 7.2. Imágenes de SEM de la sección de una membrana de BSCF.

### 7.3 Pruebas de capilares de BSCF en la unidad de reformado autotérmico

Las membranas capilares de BSCF se midieron en el reactor de ATR, con el fin de evaluar su utilización para la alimentación de oxígeno puro en reacciones de reformado autotérmico. Las adaptaciones del reactor para estas medidas se describen en el apartado 4.4.1, la Figura 7.3 muestra el esquema de la adaptación del reactor de ATR para estos experimentos. La parte de la membrana que quedaba fuera de la zona isoterma del reactor se recubrió con una capa de oro para inhibir la permeación fuera de dicha zona [24,56], quedando una longitud efectiva de membrana de 5 cm, como se ilustra en la Figura 4.2

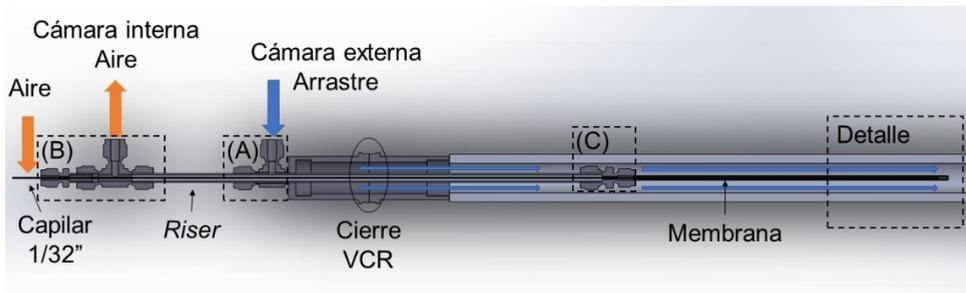


Figura 7.3. Esquema de la adaptación del reactor de ATR para la utilización de membranas de permeación de oxígeno.



Figura 7.4. Detalle del recubrimiento de oro fuera de la longitud efectiva de una membrana de BSCF para su utilización en el reactor de ATR.

#### 7.3.1 Pruebas de permeación de oxígeno.

Los tests de permeación de oxígeno de las membranas en el sistema adaptado de ATR se realizaron alimentando aire en el interior de la membrana con un arrastre de argón en la cámara externa. Con un caudal de alimentación de 100 NmL/min de aire en la cámara interna y de 122 NmL/min de argón en la cámara de arrastre, estando el caudal de arrastre limitado por la capacidad del caudalímetro, se

obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 7.5 para un rango de temperaturas de 600 a 800 °C.

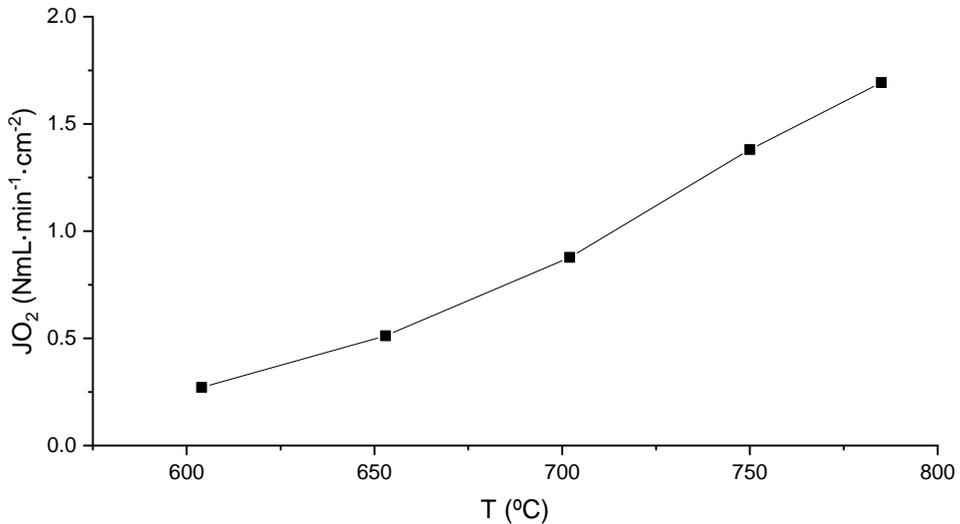


Figura 7.5. Permeación de oxígeno en el montaje de ATR usando argón en la cámara de arrastre.

Se observó una dependencia exponencial entre el flujo de oxígeno permeado y la temperatura, habitual en estos materiales. Esta tendencia se mantuvo, exceptuando el intervalo entre 750 – 785°C. El flujo permeado alcanzó un valor máximo de 1.7 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> a 785°C.

La bibliografía consultada sobre la permeación de membranas capilares de BSCF recoge valores desde 0.9 a 4 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> en el rango de temperaturas entre 750 y 800°C [46,56–63], siendo la dispersión de valores debida a las diferencias entre los estudios tanto en las condiciones experimentales (caudal de arrastre, caudal y composición de la alimentación de oxígeno) como en las de los materiales preparados (por ejemplo, las membranas capilares son completamente densas en algunos estudios mientras que en otros intercalan capas porosas y densas). El valor de 1.7 NmL NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> resultante de las pruebas en el reactor de ATR se encontraría en un punto medio de los valores consultados. Una de las razones por las que no se alcanzaría un valor de permeación mayor sería la diferencia de tamaños entre la membrana capilar y el reactor. Estas membranas capilares tienen

un diámetro de 3.25 mm, frente a los 21 mm de diámetro interno del reactor, por lo que existe un volumen muerto en el reactor que da lugar a que parte del caudal de arrastre no contacte con la superficie de la membrana. De esta manera, se requeriría una optimización del diseño del reactor que permitiría mejorar la eficacia de la membrana en las mismas condiciones, disminuyendo la diferencia de diámetro entre la pared del reactor y la membrana, y disminuyendo así el volumen muerto en el reactor. El excesivo volumen muerto daría lugar al desaprovechamiento de una parte del caudal de arrastre, que no contactaría la membrana.

### 7.3.2 Pruebas de estabilidad en corrientes húmedas

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento y estabilidad de la membrana capilar de BSCF en ambientes con presencia de vapor de  $H_2O$ , está fue sometida a dos ciclos en los que se alternó la alimentación en la cámara de arrastre de una corriente de Ar con un caudal de 122 NmL/min y de una corriente de 122 NmL/min de Ar y 66 NmL/min de vapor de agua, manteniéndose la temperatura a 785°C. El interés principal del estudio en estas condiciones está relacionado con las atmósferas utilizadas en las reacciones de reformado, con alta presencia de vapor.

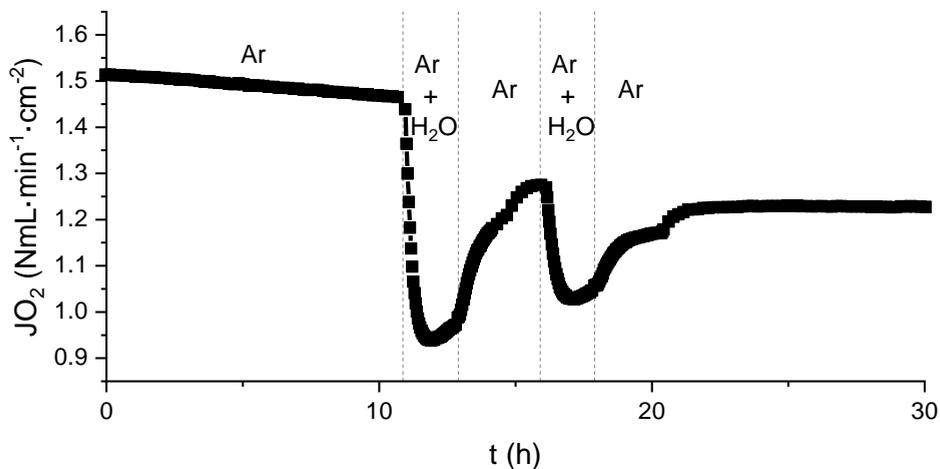


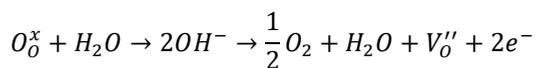
Figura 7.6. Efecto de los ciclos de alimentación de argón y vapor sobre la permeación de oxígeno de la membrana capilar de BSCF a 785°C.

En la Figura 7.6 se observa la permeación de oxígeno en los distintos instantes de la prueba. Inicialmente, se observa como la permeación de oxígeno se mantiene estable, con una ligera tendencia a la disminución. Una vez se añade el vapor de agua a la alimentación, se observa una caída repentina de la permeación, desde 1.5 a 0.95 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Una vez se elimina el vapor, la permeación vuelve a aumentar, aunque no alcanza los mismos valores, quedándose sobre 1.3 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> de oxígeno permeado. Un nuevo ciclo de alimentación de vapor volvió a disminuir la permeación, hasta un valor de 1 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Tras volver a eliminar el vapor de la alimentación, la permeación volvió a aumentar y se estabilizó en un valor superior a 1.2 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> de oxígeno.

De esta manera, se observó como la permeación de oxígeno de los capilares de BSCF se veía mermada en presencia de humedad en la zona de permeado. La eliminación de la humedad al cortar la alimentación de agua volvió a aumentar la permeación, pero no se recuperaron los valores anteriores a la alimentación de vapor, por lo que se produciría una pérdida de la permeación no recuperable.

El mismo efecto de la disminución y recuperación parcial de la permeación de oxígeno ante la exposición a una corriente húmeda se ha observado en otros trabajos [64,65], atribuyendo este efecto a la degeneración del BSCF por la interacción con el CO<sub>2</sub> disuelto en el agua alimentada, que da lugar a la formación de carbonatos de Ba y Sr en la superficie de la membrana, reduciendo el área efectiva de la misma.

Adicionalmente, la presencia de vapor en la corriente de arrastre provoca varios fenómenos que, dependiendo de la concentración de vapor, pueden resultar en un incremento o una disminución del flujo de oxígeno permeado [66]: por un lado, a bajas concentraciones de vapor, la reacción superficial de recombinación de los iones oxígeno en el lado del permeado incorpora una reacción con el agua presente:



que reduce la energía de activación de este proceso y por tanto incrementaría el flujo de oxígeno permeado por la membrana [66,67]. En el lado contrario, una

concentración superior de vapor de agua puede limitar la permeación de oxígeno, debido a la adsorción de los iones oxígeno del agua en las vacantes de oxígeno superficiales de la membrana. Esto conllevaría la disminución del gradiente de concentración entre ambos lados de la membrana, y con ello la disminución del flujo permeado de oxígeno. En el caso de una membrana de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}^{\text{O}_{3-\alpha}}$  (LSCF), se observó que el efecto de la humedad sería ventajoso en valores por debajo del 7%, y resultaría contraproducente para la permeación de oxígeno en valores superiores [66].

En las pruebas realizadas en este experimento, la concentración de vapor fue del 33%, por lo que, según esta hipótesis, la reducción del flujo de oxígeno se debería a los efectos del bloqueo de parte de las vacantes de oxígeno superficiales por el agua adsorbida y a la degradación del material por la formación de carbonatos en la superficie. De la misma manera, esto explicaría la recuperación parcial de la permeación de oxígeno tras eliminar la presencia de vapor en la corriente de arrastre. En este caso, se dejaría de dar el bloqueo debido a la adsorción del agua, pero se mantendría la degradación del material debida a su carbonatación.

Posteriormente, se alimentó una corriente de etanol y agua con una relación S/C de 2.5, similar a la empleada en las pruebas de reformado autotérmico de etanol. La temperatura se mantuvo en 785°C. En este caso, la membrana se rompió casi instantáneamente, por lo que no se obtuvieron resultados concluyentes en cuanto a la utilización de este tipo de membranas para suministrar oxígeno en las reacciones de reformado autotérmico en esta unidad.

La Figura 7.7 muestra los espectros de difracción de rayos X (DRX) del capilar de BSCF antes y después de las pruebas llevadas a cabo en la unidad de ATR. En estos espectros no se llega a apreciar la formación de fases secundarias en la membrana, lo que señalaría que la degradación de la membrana de BSCF no se produciría o se produciría solamente en una fina capa en el exterior de la membrana.

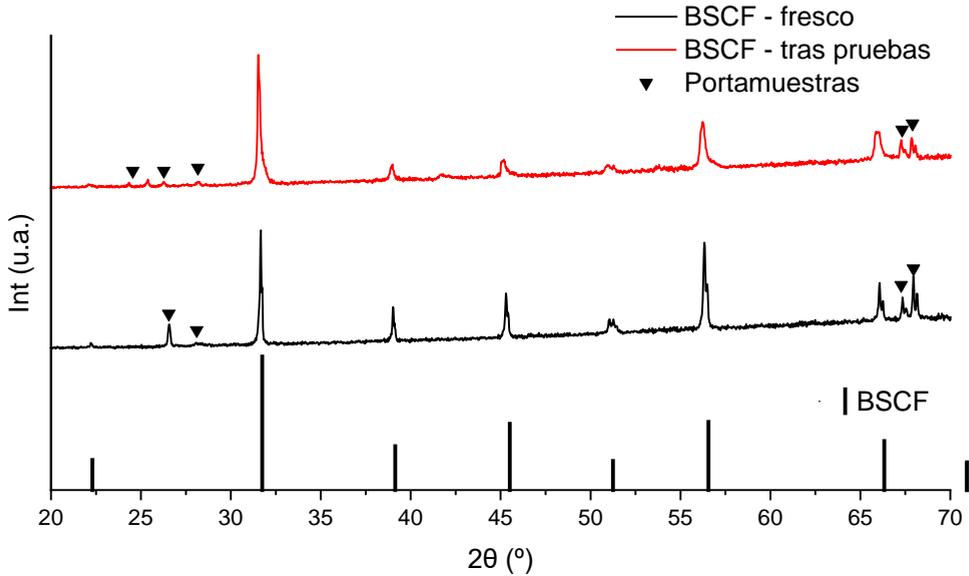


Figura 7.7. Espectros de DRX de la membrana de BSCF antes y después de la prueba.

La realización de pruebas adicionales en este sistema de reacción habría de pasar en primer lugar por una adaptación del mismo que permitiera salvar varios de los inconvenientes técnicos identificados durante las pruebas con las membranas capilares de BSCF:

1. Tanto el reactor como los sistemas auxiliares estarían sobredimensionados para realizar pruebas en el rango de caudales de gases disponibles. El reactor se diseñó para reacciones de reformado de etanol en las que se alimentan en las condiciones habituales hasta 5 NL/min de reactivos, y se generan hasta 3 NL/min de gas en la reacción. Esto permite el análisis rápido y representativo de la corriente gaseosa, a pesar de que el equipo presenta un elevado volumen muerto debido a la longitud de reactor, junto al del sistema de refrigeración y el condensador de líquido a la salida. En el caso de las membranas capilares de BSCF, se trabajó con un caudal de arrastre limitado a 120 NmL/min, y por tanto el análisis de la corriente de gas producida tenía retraso debido a un excesivo volumen muerto. Esto devenía en la necesidad de tener tiempos de espera entre las medidas, que requerían altos tiempos de estabilización,

impidiendo un análisis preciso sobre los efectos que los cambios operativos pudieran tener sobre los resultados.

2. Las membranas capilares empleadas eran de diámetro muy inferior en comparación al diámetro interno del reactor, con un diámetro de 3.25 mm, frente a los 21 mm de diámetro interno del reactor. Esto disminuiría parcialmente el efecto del barrido producido por el gas de arrastre, pues parte del arrastre no llegaría a contactar con la membrana.

## 7.4 Capas catalíticas y protectoras aplicadas mediante *dip-coating*

Una vez constatada la inestabilidad de las membranas de BSCF en atmósferas con un elevado contenido de humedad y/o etanol en el reactor de ATR, se decidió probar la aplicación de capas porosas externas que recubrirían la membrana. La función de estas capas podría ser a su vez catalítica y protectora, otorgándole mayor funcionalidad a las membranas y a su vez protegiéndolas de la degradación en presencia de vapor y  $\text{CO}_2$  [32,43–45,48,49].

Los materiales escogidos para su aplicación como capas porosas protectoras fueron 3: (i) BSCF, (ii)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CTO), y (iii) un compuesto mixto de CTO y la espinela  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (CMO). La aplicación de una capa porosa del mismo material que el de la fase densa de la membrana (BSCF) permitiría evaluar el efecto de la aplicación de la capa porosa del mismo material sobre la membrana densa, esperándose un aumento en la permeación debido al incremento de área superficial, favoreciendo la difusión del gas y las reacciones superficiales. La utilización de CTO se fundamenta en su probada eficacia en membranas de transporte de oxígeno en presencia de  $\text{CO}_2$  [50,52]. En el compuesto CTO-CMO, la adición de CMO permitiría la obtención de un compuesto con elevada conductividad mixta iónica y electrónica, aunando la conductividad mixta, predominantemente iónica del CTO [52,68], y la mayor conductividad electrónica aportada por el CMO [69–72].

Las capas porosas se aplicaron siguiendo el procedimiento de *dip coating* descrito en la metodología, aplicándose una capa de 3 cm de longitud correspondientes con la zona isoterma del reactor utilizado en los estudios de permeación y reacción. Tras la aplicación de la capa porosa, todas las membranas se trataron a  $950^\circ\text{C}$  durante 2 horas con el fin de sinterizar la capa y asegurar su correcta deposición y unión a la superficie de la membrana. La Figura 7.8 muestra en detalle una de las membranas preparadas con capa porosa de BSCF. Las muestras preparadas serán referidas de aquí en adelante con la nomenclatura detallada en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Códigos de referencia para las distintas membranas empleadas durante las pruebas.

| Membrana     | Fase de la membrana  | Fase de la capa porosa  |
|--------------|--|---|
| BSCF-blanco  | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ | -   |
| BSCF-BSCF    | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$                      |
| BSCF-CTO     | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-5}$  |
| BSCF-CTO/CMO | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-5}$ (73 %mol)<br>– $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ (27 %mol) |

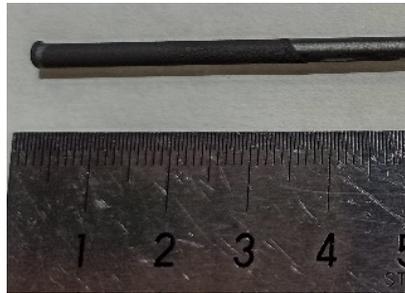


Figura 7.8. Detalle de una membrana de BSCF-BSCF tras la aplicación de la capa porosa mediante “dip-coating” y su tratamiento a 950°C.

### 7.4.1 Compatibilidad y reactividad de los materiales empleados en las capas aplicadas

Los distintos materiales empleados en el recubrimiento superficial de las membranas de BSCF se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) con el fin de estudiar la compatibilidad entre las fases y observar la posible aparición de fases distintas por la reactividad entre los materiales de la capa superficial y el BSCF.

#### 7.4.1.1 Compuesto CTO/CMO

La Figura 7.9 muestra el espectro de DRX del compuesto CTO/CMO preparado mediante el procedimiento de síntesis *one-pot* junto a los patrones cristalográficos de los compuestos de CTO y CMO obtenidos de la base de datos de cristalografía de ICSD [73]. En el espectro se identifican correctamente los picos correspondientes a cada una de las fases, sin observarse picos adicionales debidos a impurezas o a la formación de fases secundarias.

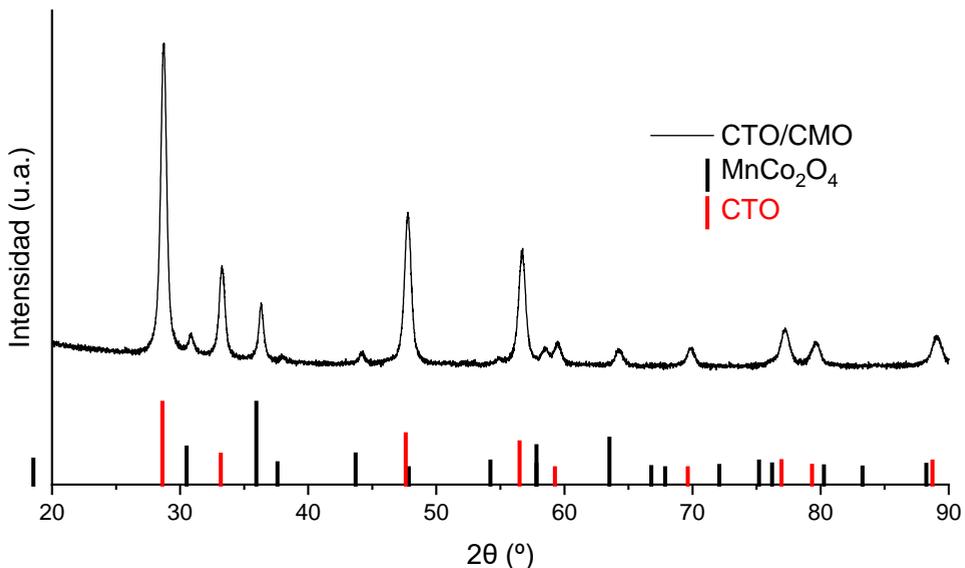


Figura 7.9. Espectro de difracción de rayos X para el compuesto CTO/CMO tras su preparación.

#### 7.4.1.2 *Compatibilidad entre BSCF y los materiales de la fase porosa*

Para estudiar la compatibilidad entre los compuestos aplicados en las capas de recubrimiento y el BSCF de la membrana, se prepararon mezclas de polvo comercial de BSCF (Treibacher Industrie, Austria) y los preparados de CTO y CTO/CMO, que se trataron a 950°C durante 2 horas para replicar el proceso con el que se procesaron las membranas tras la aplicación de las capas.

- BSCF-CTO

La Figura 7.10 muestra el espectro de DRX de la mezcla de BSCF y CTO, junto a los patrones cristalográficos de ambos compuestos. En este caso, se observa que las estructuras cristalinas de BSCF y CTO se mantienen tras el tratamiento a 950°C. Sin embargo, se detectan varios picos que no corresponderían a ninguna de las dos estructuras, indicando la posible formación de un compuesto durante el tratamiento térmico. Los picos aparecidos se encuentran a 32, 40, 46 y 57° de desplazamiento  $2\theta$ , se han marcado en la figura. La referencia más apropiada a esta formación se trataría de una perovskita de composición  $\text{SrCoO}_{2.64}$  (PDF 00-039-1083 [74]) o  $\text{SrFeO}_{3-x}$  (ICSD [75]).

A pesar de encontrarse un tercer compuesto, la observación por microscopía electrónica de la membrana BSCF-CTO (apartado 7.4.2.2) no reveló la aparición de una tercera fase, por lo que la posible reactividad entre las fases de BSCF y CTO se produciría sólo en la interfase entre ambas.

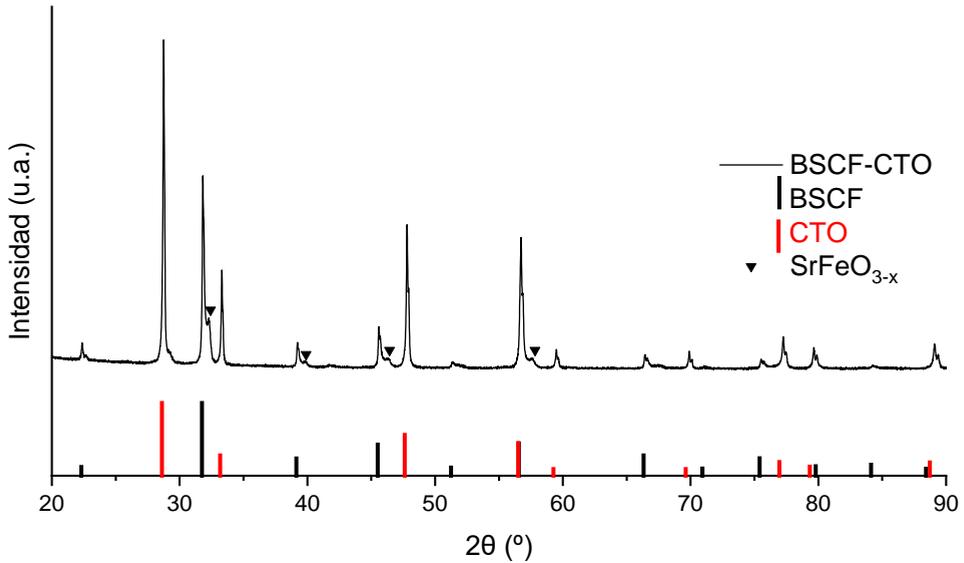


Figura 7.10. Espectro de difracción de rayos X para la mezcla de compuestos BSCF y CTO tras su calcinación a 950°C.

- BSCF-CTO/CMO

La Figura 7.11 muestra el espectro de DRX de la mezcla de BSCF y el compuesto CTO/CMO tras su tratamiento a 950°C. En este caso, se detectan algunos picos que no se corresponden con ninguna de las 3 fases. Los identificados a 32.7, 40.2 y 46.8° podrían corresponderse a una perovskita de SrCoO<sub>2.64</sub> (PDF 00-039-1083 [74]) o SrFeO<sub>3-x</sub> (ICSD [75]). Adicionalmente, se observa que la intensidad de los picos correspondientes al BSCF y al CMO disminuyen considerablemente respecto a la del CTO, lo cual, junto a la observación de la poca reactividad para la muestra de BSCF-CTO, indicaría la mayor reactividad entre BSCF y CMO.

Aun así, la observación de las micrografías obtenidas mediante SEM de las muestras de membranas BSCF-CTO/CMO (apartado 7.4.2.3) mostrarían que la fase densa de BSCF permanece inalterada tras el tratamiento de recubrimiento.

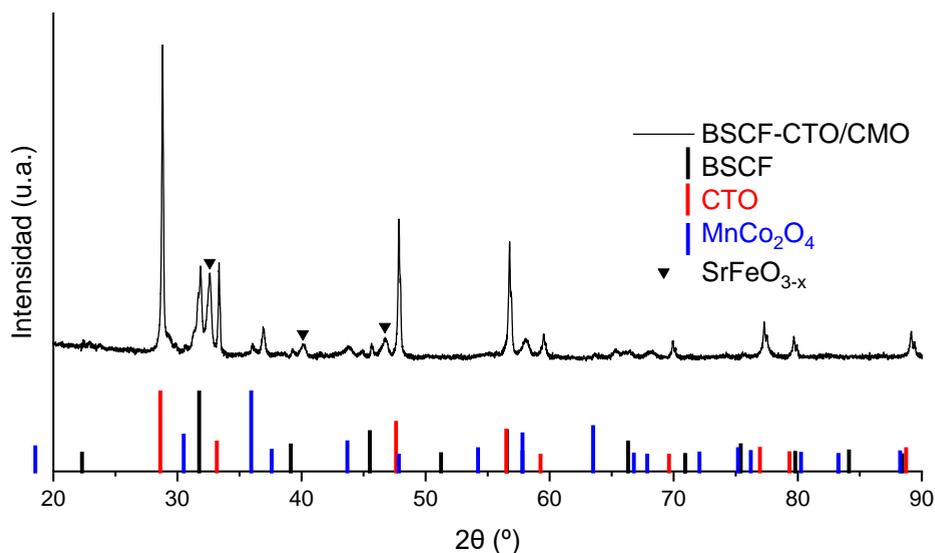


Figura 7.11. Espectro de difracción de rayos X para la mezcla de compuestos BSCF y CTO-CMO tras su calcinación a 950°C.

## 7.4.2 Análisis de la microestructura de las membranas tras la aplicación de las capas por *dip coating*

### 7.4.2.1 BSCF-BSCF

Para el caso de la deposición de capas de BSCF se realizó un estudio en el que se consideró la aplicación de diversas pasadas por *dip-coating*, determinando así parámetros como el espesor de capa, adhesión y morfología. Con este estudio previo se buscó fijar el número óptimo de pasadas de *dip-coating*.

La Figura 7.12 muestra las micrografías tomadas por microscopía electrónica de la membrana BSCF-BSCF, para la que se aplicó una capa porosa de BSCF mediante *dip-coating*. En la Figura 7.12 A), se observa la sección completa de la membrana. La fase densa de BSCF de la membrana cuenta con un espesor de unas 350  $\mu\text{m}$ . Se aprecia que el cuerpo es totalmente denso, exceptuando la porosidad oclusiva de 1-2  $\mu\text{m}$  habitual del BSCF, y algunos huecos mayores aislados, que no comprometen la compacidad de la fase densa. La Figura 7.12 B) y C) muestran con mayor detalle la capa porosa de BSCF. Se observa la correcta adhesión de los materiales tras el tratamiento de calcinación. La capa aplicada

presenta un espesor de 18-20  $\mu\text{m}$ , y una estructura porosa bien ordenada y definida.

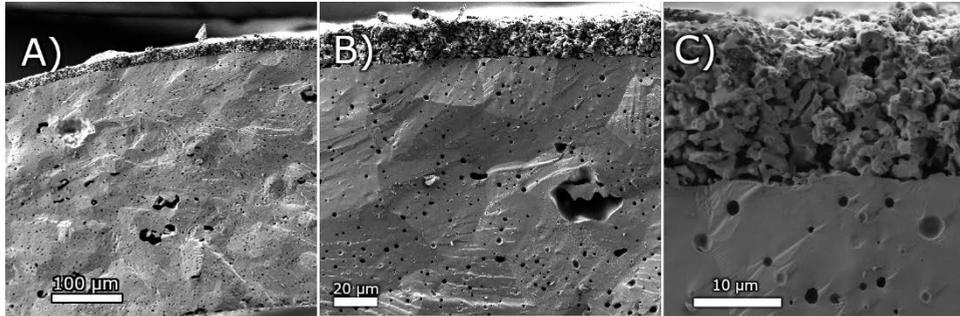


Figura 7.12. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-BSCF, con una capa de BSCF aplicada en una pasada de <<dip-coating>>.

La Figura 7.13 muestra las micrografías tomadas para la membrana BSCF-BSCF-2, con la cual se probó la aplicación de la capa porosa de BSCF en dos etapas de *dip-coating*. En la Figura 7.13 A) se aprecia la sección completa de la muestra observada, viéndose la fase densa de BSCF de la membrana y la fase porosa de la capa aplicada por *dip-coating*. En esta imagen, se puede ver cómo la capa porosa no es homogénea, encontrándose zonas donde el espesor es menor. A mayor magnificación, en la Figura 7.13 B) y C) se observa que la capa porosa producida tiene una correcta porosidad, y un espesor que alcanza las 40  $\mu\text{m}$ .

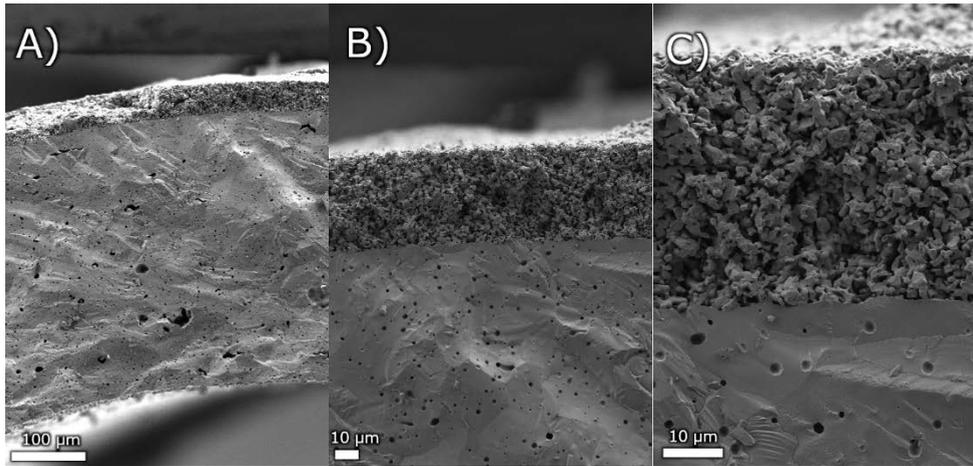


Figura 7.13. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-BSCF-2, con una capa porosa de BSCF aplicada en dos pasadas de <<dip-coating>>.

A pesar de obtenerse una capa porosa del doble de espesor al aplicarse dos pasadas de *dip-coating*, se observaron ciertos defectos en la capa porosa. Como ya se ha visto en la Figura 7.13 A), la capa porosa no presenta el mismo espesor en todas las zonas. Además, en la Figura 7.14 A) y B) se muestra como la capa porosa producida siguiendo esta metodología tiene la tendencia a agrietarse y despegarse. A raíz de esta observación, las membranas estudiadas con distintos recubrimientos porosos se prepararían aplicando una sola pasada para el recubrimiento por *dip-coating*.

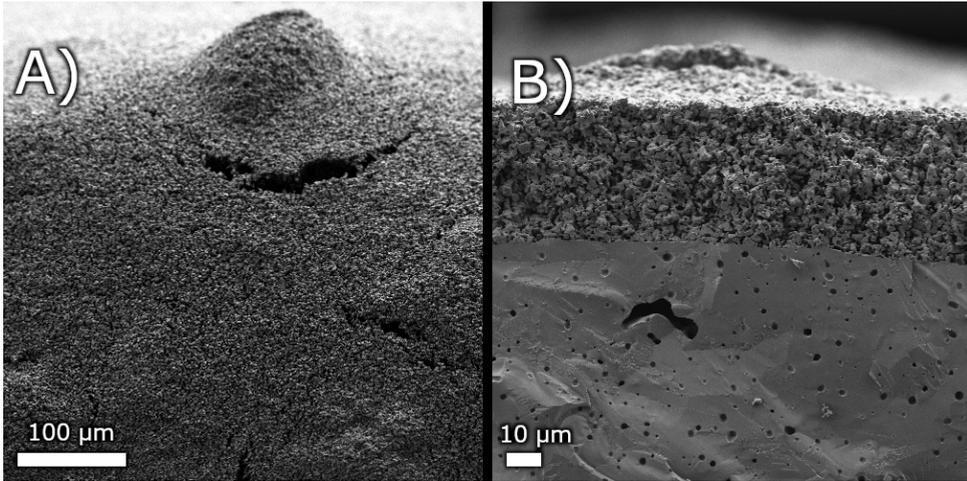


Figura 7.14. Detalles de los defectos superficiales observados en la capa porosa de BSCF aplicada mediante 2 pasadas de <<dip-coating>>.

#### 7.4.2.2 BSCF-CTO

La Figura 7.15 recoge las imágenes tomadas por microscopía electrónica del material BSCF-CTO preparado mediante el procedimiento de *dip-coating*. En la Figura 7.15 A) se aprecia la fase densa de BSCF en la zona inferior, y la capa de CTO depositada sobre esta. En este caso, no se observa la presencia de una capa porosa homogénea sobre toda la superficie de la membrana de BSCF, sino que aparecen zonas en las que apenas se ha depositado material en contraste con otras en las que se encuentra una capa de más de 30  $\mu\text{m}$  de espesor. En la Figura 7.15 B) se puede apreciar en detalle parte de la estructura de la fase densa de la membrana. En este detalle, se detecta la presencia de impurezas, en un tono más oscuro, indicando la posible presencia de parte del material aplicado durante el recubrimiento por *dip-coating*. Ambos materiales podrían reaccionar entre sí durante el tratamiento térmico de la capa aplicada, explicando así la mala calidad de la capa porosa formada sobre la membrana de BSCF. La Figura 7.15 C) muestra la capa de CTO aplicada en mayor detalle. Se puede observar cómo en este caso la capa tiene una estructura de menor porosidad que en la membrana de BSCF-BSCF, que respaldaría la hipótesis de una posible reacción entre ambas fases, además, indicaría la posible necesidad de realizar el proceso de

sinterización de la capa porosa a una temperatura menor, y/o la necesidad de la introducción de un agente formador de poro. La introducción de un agente formador de poro permitiría la formación de una estructura porosa ordenada que favorecería la difusión de gases en la estructura [76].

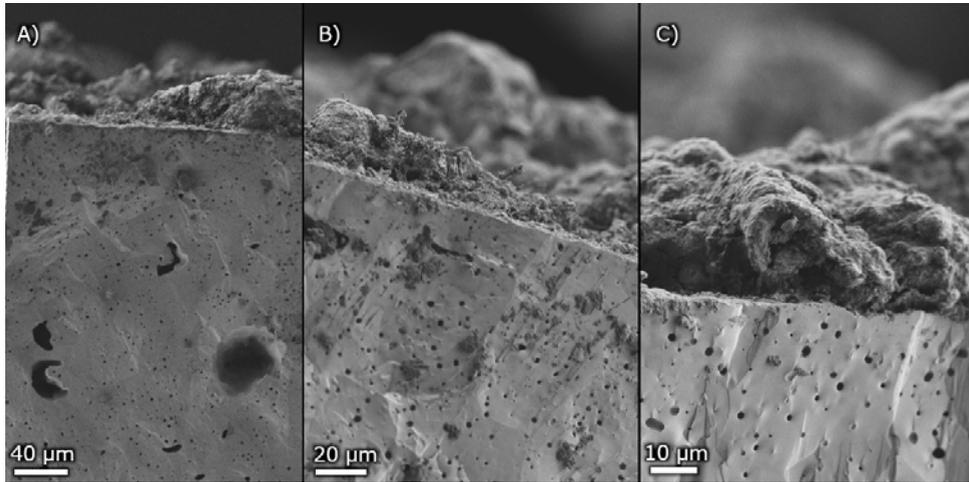


Figura 7.15. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-CTO, con una capa de CTO aplicada mediante una pasada de <<dip-coating>>.

#### 7.4.2.3 BSCF-CTO/CMO

La Figura 7.16 muestra las micrografías electrónicas del material BSCF-CTO/CMO preparado mediante *dip-coating*. En la Figura 7.16 A), se observan ambas fases de la membrana, la parte densa de BSCF y la parte porosa de CTO/CMO. En este caso, se observa de nuevo una distribución poco homogénea de la capa porosa, con zonas en las que se acumula una capa espesa y otras que quedan cubiertas por una capa más fina. En el detalle de la Figura 7.16 B), se muestra la interfase entre ambas capas de la membrana. En este caso, no se observa la contaminación o aparición de impurezas sobre la fase densa de BSCF, lo que indicaría que el CTO/CMO podría ser menos reactivo con el BSCF durante el tratamiento térmico a 950°C. En la Figura 7.16 C) se ve la capa de CTO/CMO en su superficie. De nuevo, se observa cómo tiene una estructura porosa poco ordenada y heterogénea, de menor porosidad que la observada en la muestra BSCF-BSCF, indicando la necesidad del refinamiento del proceso de aplicación de las capas con

distintas composiciones y la posible mejora alcanzable de utilizarse un agente formador de poro y/o unas condiciones distintas en el tratamiento térmico aplicado.

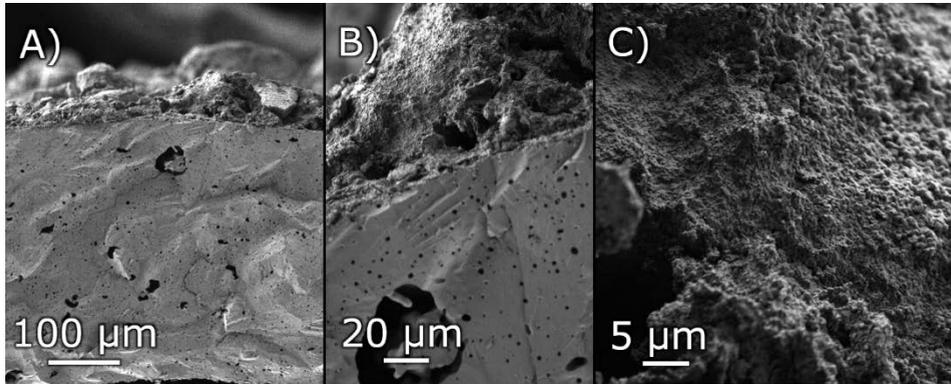


Figura 7.16. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-CTO/CMO, con una capa de CTO/CMO aplicada mediante una pasada de <<dip-coating>>.

Tras el análisis de compatibilidad de las distintas capas porosas aplicadas sobre las membranas de BSCF y con la observación de las micrografías obtenidas por SEM, se puede concluir que la técnica de recubrimiento por *dip-coating* resultó efectiva para la aplicación de la capa de BSCF, pero las capas porosas de CTO y CTO/CMO requerirían una optimización en el procedimiento de aplicación. El recubrimiento poco homogéneo obtenido para los materiales con distinta composición entre la capa porosa y la fase densa se debería a una posible reacción cruzada entre los componentes de ambas fases. Las posibles mejoras en los métodos de recubrimiento pasarían por un estudio detallado de la reactividad entre las fases a distintas temperaturas, lo que permitiría identificar un límite de temperatura por debajo del cual se podrían tratar estos materiales sin que reaccionen entre ellos. Adicionalmente, se observa una potencial mejora en la preparación de las pastas con las que se hace el recubrimiento, teniendo en cuenta parámetros como los tamaños de partícula utilizados, la adición de agentes formadores de poros y las proporciones de agentes empleados para obtener las propiedades reológicas óptimas en la formulación.

## **7.5 Permeación de oxígeno de las membranas de BSCF con capas porosas**

La permeación de las membranas capilares de BSCF preparadas con las distintas capas porosas aplicadas se midió en el sistema PH2 descrito en la metodología experimental (apartado 4.4.2). La permeación de las membranas se evaluó para distintos caudales de arrastre, de 50, 100, 200 y 300 NmL/min de argón, pasando un caudal de 200 NmL/min de aire sintético en la cámara de alimentación y en el rango de temperaturas entre 700-900°C.

La Figura 7.17 muestra los resultados de permeación obtenidos con distintas capas aplicadas (BSCF, CTO y CTO/CMO), ante la variación de temperaturas y caudales de arrastre. En todos los casos, se observó el efecto del aumento de la permeación de oxígeno al aumentar el caudal de arrastre. El aumento del flujo de oxígeno a través de la membrana con el caudal de arrastre viene dado por la conjunción de dos fenómenos. En primer lugar, el mayor flujo de gas generaría una mayor turbulencia, mejorando la fluidodinámica en la cámara de permeado, minimizando la resistencia de polarización por concentración y disminuyendo por tanto la presión parcial de oxígeno en la superficie de la membrana. Adicionalmente, la mayor dilución del oxígeno en la cámara de permeado incrementa la fuerza impulsora, la diferencia de presión parcial de oxígeno entre ambas cámaras [77]. Este fenómeno es más pronunciado a mayores temperaturas, pues los flujos de permeación de oxígeno son más altos y por tanto los efectos en la mejora de la difusión son más notables [6].

En cuanto a los efectos de las capas de activación aplicadas, se apreció el aumento del flujo de permeación de oxígeno para todas las membranas recubiertas respecto a la muestra sin recubrimiento. El efecto de la adición de una capa porosa con conductividad mixta iónica y electrónica sobre una membrana densa de BSCF resulta en una mejora de la permeación debida al aumento de la superficie de contacto en la zona de permeación, incrementando así el área de contacto del oxígeno para su transporte. El aumento de la superficie de contacto conlleva una mejora en la difusión del gas en la estructura porosa, mejorando la liberación del oxígeno difundido [78,79].

Las capas aplicadas mejoraron la permeación en todos los casos, ordenándose la mejora en la permeación como sigue: CTO/CMO > BSCF > CTO. La aplicación de capas porosas sobre membranas de permeación de oxígeno puede resultar en mejoras de la permeación al tener un efecto catalítico sobre las reacciones de intercambio superficiales [43,80]. La mayor mejora en la permeación para todo el rango de caudal de arrastre y temperatura se obtuvo con la membrana BSCF-CTO/CMO, se obtuvo la mayor mejora en la permeación en todo el rango de caudal de arrastre y temperatura estudiado. El compuesto CTO/CMO tiene carácter de conductividad mixta iónica y electrónica, debido al carácter predominante de conductor iónico del CTO y la elevada conductividad electrónica del CMO [71,72]. De la misma forma, la capa de BSCF otorgaría una mejora en la permeación al aumentar el área superficial, y por lo tanto el número de sitios activos para la consecución de la permeación en el lado del permeado.

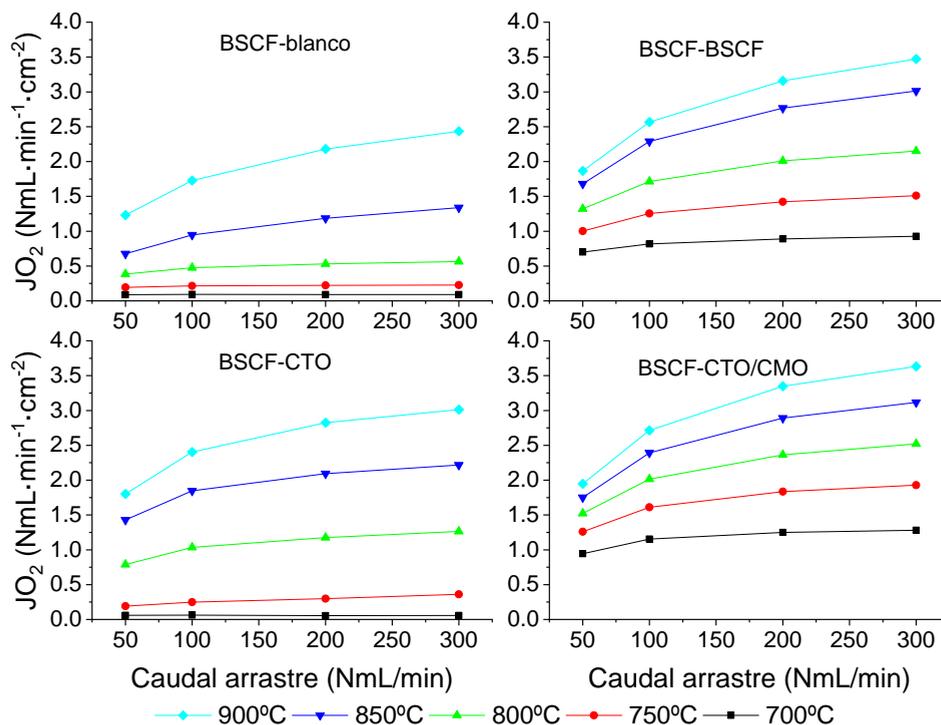


Figura 7.17. Pruebas de permeación para las membranas tubulares de BSCF con distintas capas aplicadas. Variaciones de caudal de arrastre y temperatura. En la cámara de alimentación, se fijó un caudal de 200  $NmL/min$  de aire sintético.

La Figura 7.18 muestra el aumento relativo de los flujos de oxígeno para las membranas con distintos recubrimientos aplicados en función de las distintas condiciones de operación. La Figura 7.18 A) muestra cómo, a 900°C, la mejora en la permeación es menos relevante según aumenta el caudal de arrastre. El mayor aumento en la permeación se vería a menores caudales de arrastre, pues en este caso el efecto de la mejora de la difusión debido al aumento de área superficial para el intercambio es más significativo. Al aumentar el caudal de arrastre, se genera un efecto adicional de mejora de la difusión, que hace relativamente menos significativo el aumento de la difusión debido a la mayor área superficial otorgada por las capas porosas aplicadas.

La Figura 7.18B) ilustra la mejora en el flujo permeado a distintas temperaturas, con un caudal de arrastre de 300  $NmL/min$ . En este caso, se observa que para las

capas de BSCF y CTO/CMO, el aumento es muy notable a bajas temperaturas, y va decreciendo según aumentan las temperaturas desde 700 a 900 °C. En el caso de la capa de CTO, el máximo aumento se obtuvo a 800°C. Para este material, se observó que la permeación a 700°C era menor a la obtenida con la membrana sin capa aplicada. El efecto de aumento más significativo a menores temperaturas vendría dado por el efecto de las capas aplicadas. Ello debido al hecho de que las reacciones superficiales son limitantes a menores temperaturas (generalmente por debajo de 800 °C), mientras que a temperaturas mayores existe una limitación adscrita a los procesos de difusión iónica a través del material. Así, la mejora en las reacciones superficiales obtenida con las capas aplicadas sería más relevante a menores temperaturas, tal como se observa. En el caso de la membrana de BSCF-CTO, no se observó una mejora a 700°C, lo que indicaría que el CTO de la capa porosa no estaría presentando suficiente conductividad electrónica a esta temperatura, por lo que su comportamiento como conductor mixto iónico-electrónico sólo sucedería a partir del rango de temperaturas entre 750 – 800°C.

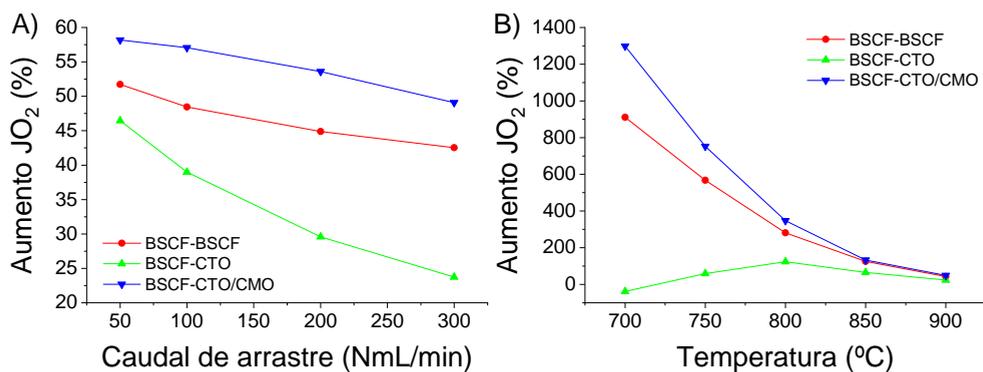


Figura 7.18. Aumento relativo (%) del flujo de oxígeno permeado para las membranas con las capas aplicadas respecto a la membrana BSCF sin recubrimiento. A) dependencia del caudal de arrastre, a 900°C. B) Dependencia de la temperatura para un caudal de arrastre de 300 NmL/min. En la cámara de alimentación, se fijó un caudal de 200 NmL/min de aire sintético.

La Figura 7.19 muestra los resultados de permeación en función de la temperatura para las distintas membranas ensayadas y un caudal de arrastre de 300 NmL/min, ajustadas a un modelo de Arrhenius para la estimación de la energía de activación

aparente. Los valores de energía de activación para los distintos caudales de arrastre no mostrados en la figura se recogen en la Tabla 7.2. El ajuste de las energías de activación permite identificar dos regiones distintas para todas las membranas, una a mayor temperatura entre 800-900°C y la otra a menor temperatura de 700-800°C. La existencia de dos regiones distintas de energía de activación se debería a los distintos fenómenos controlantes de la permeación en cada rango de temperaturas [81]. Así, en el rango de temperaturas de 800 – 900°C, el fenómeno controlante de la permeación sería la difusión en la estructura de la membrana, mientras que el fenómeno controlante de la permeación en el rango por debajo de 800°C serían las reacciones superficiales. Las energías de activación para la membrana de BSCF sin capa aplicada son muy similares en ambas regiones de temperatura.

La energía de activación para la membrana BSCF-CTO en la región de menor temperatura resultó superior a la calculada para la membrana sin capa. Esto indicaría que el CTO podría estar inhibiendo la permeación en este rango de temperaturas, implicando una baja activación de este material en el rango de temperaturas menores a 800°C para las reacciones superficiales. En el rango superior de temperaturas, la membrana BSCF-CTO sí tiene una menor energía de activación.

Las membranas BSCF-BSCF y BSCF-CTO/CMO mostraron energías de activación entre 2-4 veces menores a las calculadas para la membrana sin capa en todo el rango de temperaturas. Las energías de activación aparentes para las membranas activadas son más bajas en la región de mayor temperatura, pues en esta región tanto la difusión de oxígeno a través de la membrana como las reacciones superficiales resultan más favorecidas.

El aumento del caudal de arrastre da lugar a un ligero aumento de la energía de activación, exceptuando la región de baja temperatura para la membrana BSCF-CTO. El efecto del caudal de arrastre sobre la energía de activación no es tan notable como lo es sobre el flujo de permeación de oxígeno. Esto podría explicarse al considerar que en este rango de temperaturas la permeación de oxígeno está limitada por la difusión de oxígeno a través de la membrana. Así, el aumento de

caudal de arrastre no estaría afectando la velocidad del mecanismo de transporte iónico, sino que el aumento de permeación sería debido a la disminución de la presión parcial de oxígeno en la cámara de permeado por la mayor dilución del arrastre.

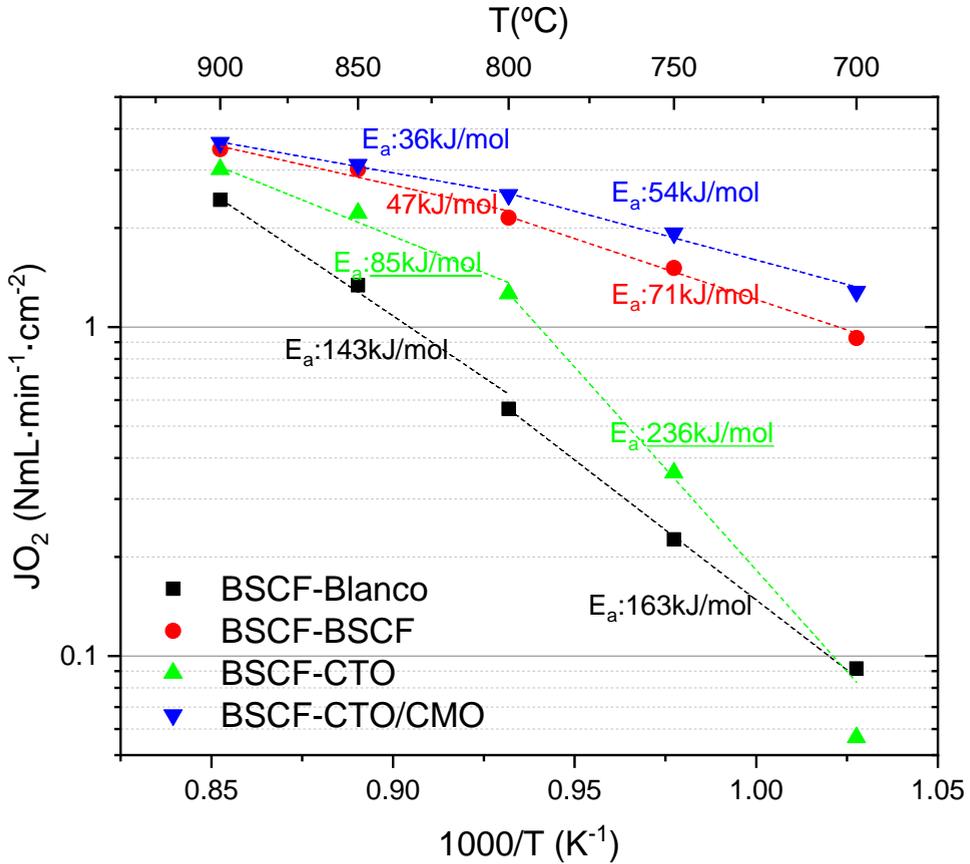


Figura 7.19. Permeación de oxígeno en función de la temperatura para las distintas membranas tubulares de BSCF. Resultados con un caudal de arrastre de 300 NmL/min de argón. En la cámara de alimentación, se fijó un caudal de 200 NmL/min de aire sintético.

Tabla 7.2. Energías de activación aparentes calculadas a partir de  $\text{JO}_2$  para las diferentes membranas y condiciones.

| Membrana            | $Q_{\text{arrastre}}$<br>(NmL/min) | Energía de activación<br>(kJ/mol) |                      |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
|                     |                                    | 800 – 900°C                       | 700 – 800°C          |
| <b>BSCF-blanco</b>  | 50                                 | 125.3 ( $\pm 5.5$ )               | 126.9 ( $\pm 1$ )    |
|                     | 100                                | 133.9 ( $\pm 1.8$ )               | 142.9 ( $\pm 1.9$ )  |
|                     | 200                                | 141.5 ( $\pm 8.1$ )               | 156.2 ( $\pm 3.8$ )  |
|                     | 300                                | 143.2 ( $\pm 12.1$ )              | 162.9 ( $\pm 4.7$ )  |
| <b>BSCF-BSCF</b>    | 50                                 | 35 ( $\pm 7.4$ )                  | 54.2 ( $\pm 2.6$ )   |
|                     | 100                                | 40.3 ( $\pm 9.8$ )                | 62.6 ( $\pm 4.1$ )   |
|                     | 200                                | 44.9 ( $\pm 10.5$ )               | 68.9 ( $\pm 4.4$ )   |
|                     | 300                                | 47.5 ( $\pm 10.9$ )               | 70.8 ( $\pm 4.9$ )   |
| <b>BSCF-CTO</b>     | 50                                 | 77.8 ( $\pm 20.4$ )               | 250.9 ( $\pm 15.5$ ) |
|                     | 100                                | 80.4 ( $\pm 17.4$ )               | 258.5 ( $\pm 6.3$ )  |
|                     | 200                                | 84.8 ( $\pm 15$ )                 | 252 ( $\pm 5.4$ )    |
|                     | 300                                | 84.7 ( $\pm 13.6$ )               | 236.2 ( $\pm 14.6$ ) |
| <b>BSCF-CTO/CMO</b> | 50                                 | 25.6 ( $\pm 1.5$ )                | 40.5 ( $\pm 3.9$ )   |
|                     | 100                                | 31 ( $\pm 1.9$ )                  | 47.1 ( $\pm 4.2$ )   |
|                     | 200                                | 36 ( $\pm 2.4$ )                  | 53.6 ( $\pm 5.2$ )   |
|                     | 300                                | 37.7 ( $\pm 2.6$ )                | 56.8 ( $\pm 5.6$ )   |

Cabe mencionar que los valores de permeación recogidos en estas pruebas no resultaron superiores a los ya reportados para este tipo de materiales, sino que se sitúan en el rango bajo. La Tabla 7.3 recoge los valores de flujo de oxígeno reportados en literatura para membranas capilares de BSCF comparables con las utilizadas en este trabajo. Los valores obtenidos para la membrana de BSCF-blanco a 700 y 750°C en este trabajo no superaron 0.1 y 0.22 NmL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> respectivamente, quedando por debajo de todos los valores obtenidos en la literatura. Los valores obtenidos a partir de 800°C sí se encuentran dentro del rango reportado en la literatura. A pesar de lo incierto de la comparación de los valores obtenidos en distintos estudios por las diversas diferencias tanto en la

preparación de los materiales y su estructura como en las condiciones experimentales en las que se obtienen los resultados, se puede presumir que el sistema de reacción en el que se realizaron las medidas precisaría de una optimización en su diseño. En todo caso, todas las medidas se hicieron empleando el mismo sistema, por lo que la comparativa entre los efectos obtenidos por los distintos recubrimientos debería ser válida.

Tabla 7.3. Valores de permeación de oxígeno de membranas capilares de BSCF reportados en la literatura consultada. Fuentes: [46,56–63]

| T (°C)   | 700°C   | 750°C   | 800°C   | 900°C  |
|--|---------|---------|---------|--------|
| JO <sub>2</sub> (NmL·min <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ) | 0.3 - 1 | 1.1 - 2 | 0.9 - 4 | 2 - 10 |

## 7.6 Aplicación de las membranas en reacciones químicas de conversión de CH<sub>4</sub>

En este apartado, se estudia la aplicación de las membranas capilares de BSCF en distintas reacciones de interés industrial con CH<sub>4</sub>, tales como oxi-combustión (combustión con O<sub>2</sub> para captura de CO<sub>2</sub>), oxidaciones parciales (generación de syngas) y acoplamiento oxidativo (producción de etileno). Los reactores de membrana que se aplican en estas reacciones tienen dos características que hacen atractivo su uso: (i) la alimentación de oxígeno de alta pureza, lo cual facilita los procesos de captura de CO<sub>2</sub> mediante la tecnología de oxi-combustión, y (ii) la dosificación controlada de O<sub>2</sub>, que permite suministrar oxígeno en su forma iónica a una superficie con actividad catalítica, disminuyendo la concentración de O<sub>2</sub> en la fase gas y así favoreciendo las reacciones superficiales para la producción de CO y C<sub>2</sub> en lugar de la combustión hacia CO<sub>2</sub>.

Las reacciones que ocurren en presencia de CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> son las de combustión, oxidación parcial (POM) y acoplamiento oxidativo (OCM). Estas tres reacciones forman parte del esquema más complejo en reacciones de OCM propuesto por Stansch *et al.* [82], que se simplifica en la Figura 7.20.

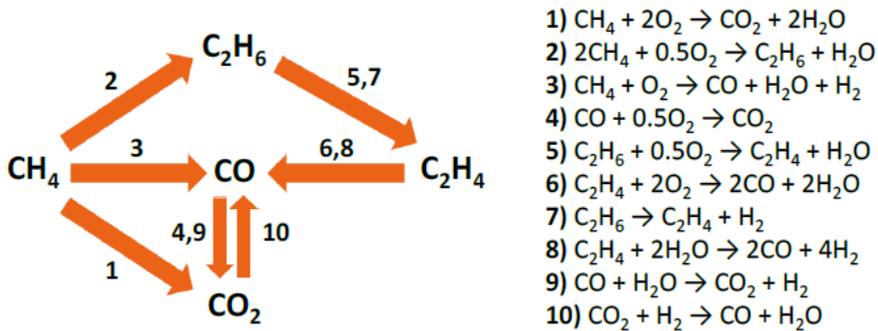


Figura 7.20. Esquema de reacción simplificado del modelo propuesto por Stansch et al. [82]

Como se puede ver en el esquema, la diversidad de reacciones existentes hace necesaria la optimización de los procesos para favorecer una u otra reacción. En la bibliografía consultada sobre la utilización de membranas de BSCF en presencia de CH<sub>4</sub> [15–28], se encuentran diversos resultados en cuanto a los productos obtenidos en función de las condiciones experimentales, pues la conversión obtenida y las selectividades a CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> cambiarían en función de la concentración de CH<sub>4</sub>, la temperatura de operación, los flujos alimentados, la permeación de O<sub>2</sub> o el empleo de distintos catalizadores.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con las membranas capilares de BSCF-blanco, BSCF-BSCF, BSCF-CTO y BSCF-CTO-CMO en su aplicación en reacción con metano. En los estudios realizados, se hicieron pruebas variando el caudal de alimentación de una corriente de 10% CH<sub>4</sub> en Ar en la cámara de permeación/reacción, entre 50 – 300 NmL/min añadiéndose He como patrón interno con una concentración del 1% de para llevar a cabo los balances de materia. Estos ciclos se repitieron primero a 900, 850 y por último 800°C. El flujo de aire en la cámara de alimentación se mantuvo constante en 200 NmL/min.

La Figura 7.21 muestra la evolución de la conversión de metano en estas condiciones. Se observa cómo la conversión de metano es relativamente baja a 800°C, sin superar el 25% para ninguno de los materiales. La conversión aumenta con la temperatura, aunque de manera diferente en función del material utilizado

en el recubrimiento de la membrana. Menores caudales de alimentación en la cámara de permeación/reacción dan lugar a mayores conversiones, pues el tiempo de contacto es mayor. La membrana BSCF-blanco, sin ningún recubrimiento superficial, presenta la menor conversión en todo el rango de temperaturas, siendo menor al 20% en el mejor de los casos. El resto de los materiales dan lugar a mayores conversiones, que igualmente crecen con la temperatura y disminuyen con el caudal de arrastre. Esto ratifica el efecto catalítico que tienen las capas aplicadas. La membrana activada con una capa porosa de BSCF resultó en mayores conversiones que las de la membrana de BSCF sin capa, indicando que parte del efecto catalítico se debería al incremento del área de contacto entre la membrana y la corriente alimentada en la cámara de permeación/reacción. Por otra parte, las membranas con capas de CTO y CTO/CMO dan lugar a mayores conversiones, muy similares en ambos casos, indicando que este tipo de materiales tendrían una mayor actividad para las reacciones oxidativas de metano que el BSCF. La conversión llegó a ser total en el caso del menor flujo de alimentación en la cámara de permeado a 900°C para estas dos membranas, al darse un mayor tiempo de residencia en estas condiciones.

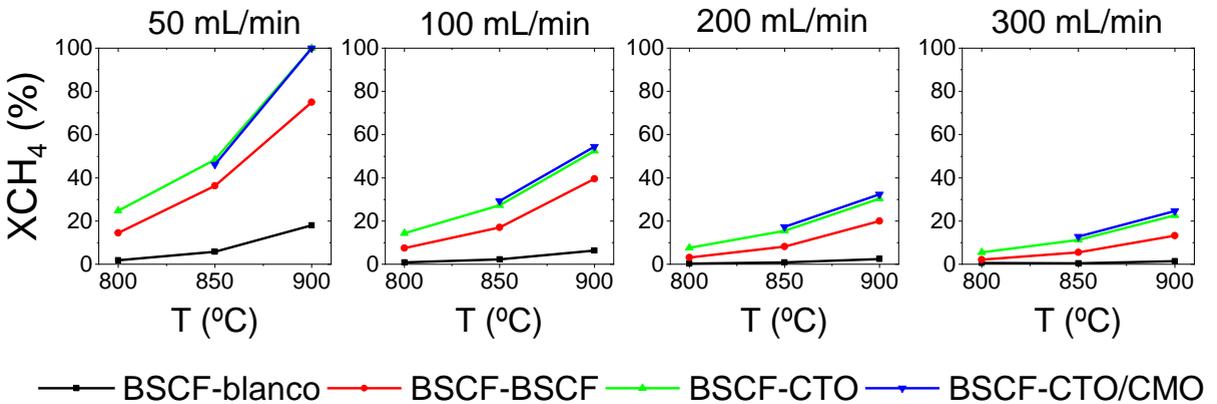


Figura 7.21. Comparativa de resultados de conversión de metano para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado.

En cuanto a la permeación total de oxígeno, los resultados obtenidos para todos los materiales se ilustran en la Figura 7.22. La permeación de oxígeno se incrementa con la temperatura y con el caudal de arrastre, siguiendo la conducta esperada y observada en la sección anterior, en la que se estudió la permeación de oxígeno para estos materiales usando una corriente de arrastre de argón. La permeación fue mayor para la membrana recubierta con CTO/CMO, seguida de las membranas recubiertas con BSCF y CTO, con resultados similares entre sí, y la membrana sin recubrimiento fue la que presentó un menor flujo de permeación de oxígeno. En todo caso, los flujos de oxígeno aportados por todas las membranas fueron iguales o mayores en presencia de metano respecto a los obtenidos para un caudal similar con una corriente inerte, tal como se puede observar en la comparativa de la Tabla 7.4. La permeación se vería incrementada como consecuencia de que parte del oxígeno es consumido en las reacciones que suceden en la cámara de permeado, disminuyendo de esta manera la presión parcial de oxígeno en la cámara de arrastre y aumentando en consecuencia la fuerza impulsora [19]. Aparte del efecto debido al aumento de la fuerza impulsora, las reacciones superficiales del  $O_2$  permeado con el CO y el  $H_2$  formados, dando lugar a la formación de  $CO_2$  y  $H_2O$  [83,84], resultarían en un aumento de la cinética de las reacciones superficiales [20].

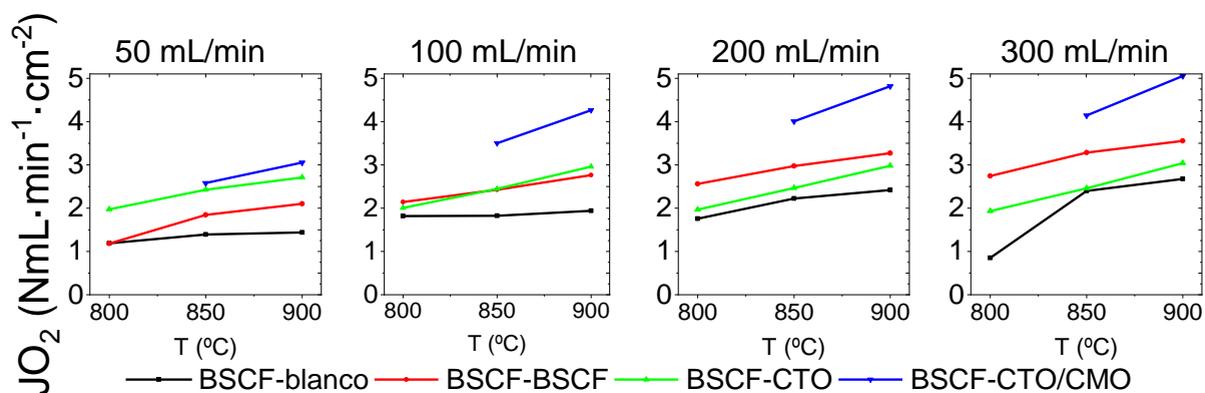


Figura 7.22. Comparativa de resultados de permeación de oxígeno para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado.

Tabla 7.4. Comparativa entre flujo de permeación de oxígeno en función de la composición de la corriente de arrastre para los distintos materiales. Temperatura: 900°C, caudal de alimentación: 200 NmL/min de aire, caudal de arrastre: 300 NmL/min.

| Membrana            | JO <sub>2</sub> (NmL·min <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ) |                               |
|---------------------|--|-------------------------------|
|                     | Argón  | 10% CH <sub>4</sub> / 90 % Ar |
| <b>BSCF-blanco</b>  | 2.4  | 2.7                           |
| <b>BSCF-BSCF</b>    | 3.2  | 3.6                           |
| <b>BSCF-CTO</b>     | 3.0  | 3.0                           |
| <b>BSCF-CTO/CMO</b> | 3.6  | 5.1                           |

El producto mayoritario para todas las condiciones y materiales probados fue el dióxido de carbono. La Figura 7.23 ilustra esta tendencia. La selectividad a CO<sub>2</sub> no se vio influenciada por el caudal de arrastre. La mayor selectividad a este producto se obtuvo con las membranas recubiertas con CTO y CTO/CMO, que dieron selectividades similares. Las membranas con capa de BSCF y sin capa tuvieron una menor selectividad hacia dióxido de carbono. La mayor selectividad a CO<sub>2</sub> obtenida con las capas basadas en CTO, sumada a la mayor conversión que resultó con estos materiales, concordaría con su actividad catalítica para la reacción de combustión de CH<sub>4</sub> [85–87]. La Figura 7.24 y la Figura 7.25 muestran la selectividad hacia monóxido de carbono y hacia hidrocarburos ligeros (etano y etileno), respectivamente. Las membranas recubiertas con CTO y CTO/CMO mostraron selectividades bajas a estos productos, por debajo del 5% para el monóxido de carbono y por debajo del 3% para los hidrocarburos. La membrana sin recubrimiento y la cubierta con una capa porosa de BSCF mostraron mayores selectividades a monóxido de carbono e hidrocarburos ligeros. Especialmente para la membrana sin recubrimiento, se alcanzaron selectividades altas de ambas especies. Esto implicaría una cierta actividad hacia las reacciones de oxidación parcial y de acoplamiento de metano, que sin embargo no resultaría en rendimientos significativos hacia estos productos debido a la baja conversión resultante con la membrana de BSCF sin recubrimiento.

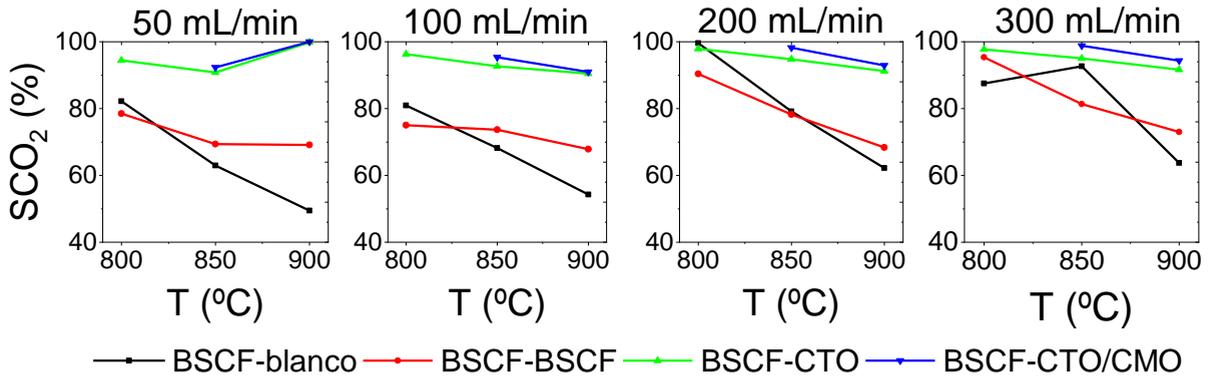


Figura 7.23. Comparativa de resultados de selectividad a dióxido de carbono para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado.

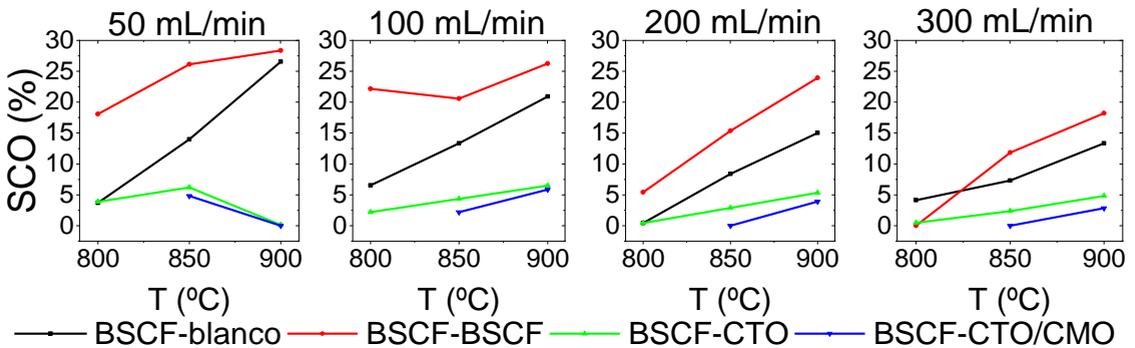


Figura 7.24. Comparativa de resultados de selectividad a monóxido de carbono para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado.

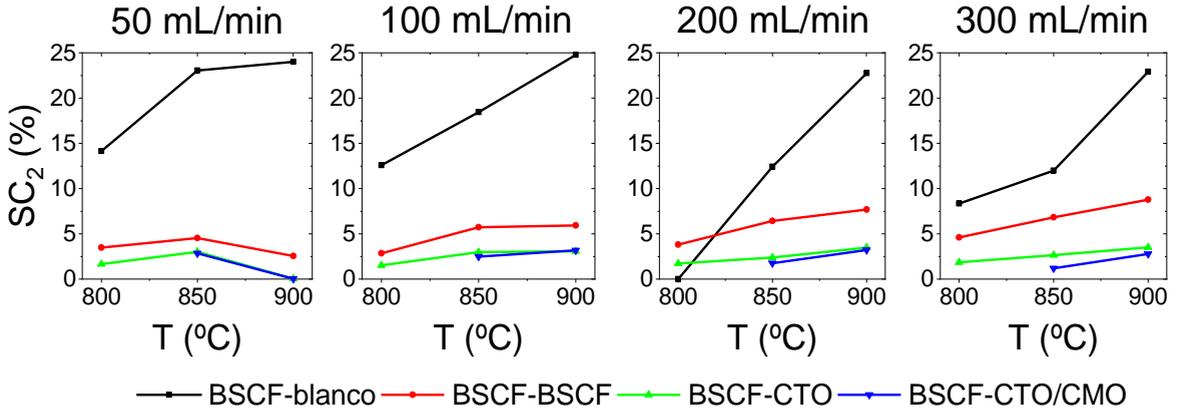


Figura 7.25. Comparativa de resultados de selectividad a etano y etileno para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado.

Las reacciones oxidativas de CH<sub>4</sub> en reactores de membrana de transporte de oxígeno son dependientes de un elevado número de parámetros, por lo que la predominancia de una u otra reacción se puede optimizar en función de varios de estos parámetros. En líneas generales, se requiere de la utilización de catalizadores apropiados para favorecer las reacciones de POM y de OCM [88]. Así mismo, la selectividad hacia una u otra reacción se ve influenciada por la relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Para la reacción de POM, el óptimo se encuentra sobre CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ≈ 2. Para la reacción de OCM, se requiere una mayor relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, ya que la presencia de O<sub>2</sub> en la fase gaseosa da lugar a la oxidación a CO<sub>x</sub> del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> producido en la superficie del catalizador [89], requiriéndose la equiparación de la velocidad de reacción de OCM en la superficie y de la de permeación de oxígeno, minimizando la presencia de O<sub>2</sub> en la fase gas. La Figura 7.26 contrasta la conversión y selectividades a productos con la relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> obtenida a 900°C para distintos caudales de arrastre con todas las membranas probadas. Esta relación resulta inversamente proporcional al flujo de oxígeno permeado por cada una de las membranas, por lo que es mayor para las membranas con menor permeación (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>: BSCF-blanco > BSCF-BSCF > BSCF-CTO >≈ BSCF-CTO/CMO). La mayor relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> observada para las membranas BSCF-blanco y BSCF-BSCF ayuda a explicar la mayor selectividad hacia C<sub>2</sub> y CO

obtenidas con estas membranas respecto a las de BSCF-CTO y BSCF-CTO/CMO. El aumento de la relación  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  observado según se aumenta el caudal de arrastre conlleva una reducción en la conversión. Este último efecto va acompañado de la ya mencionada reducción en la conversión debida al menor tiempo de contacto para caudales de arrastre mayores.

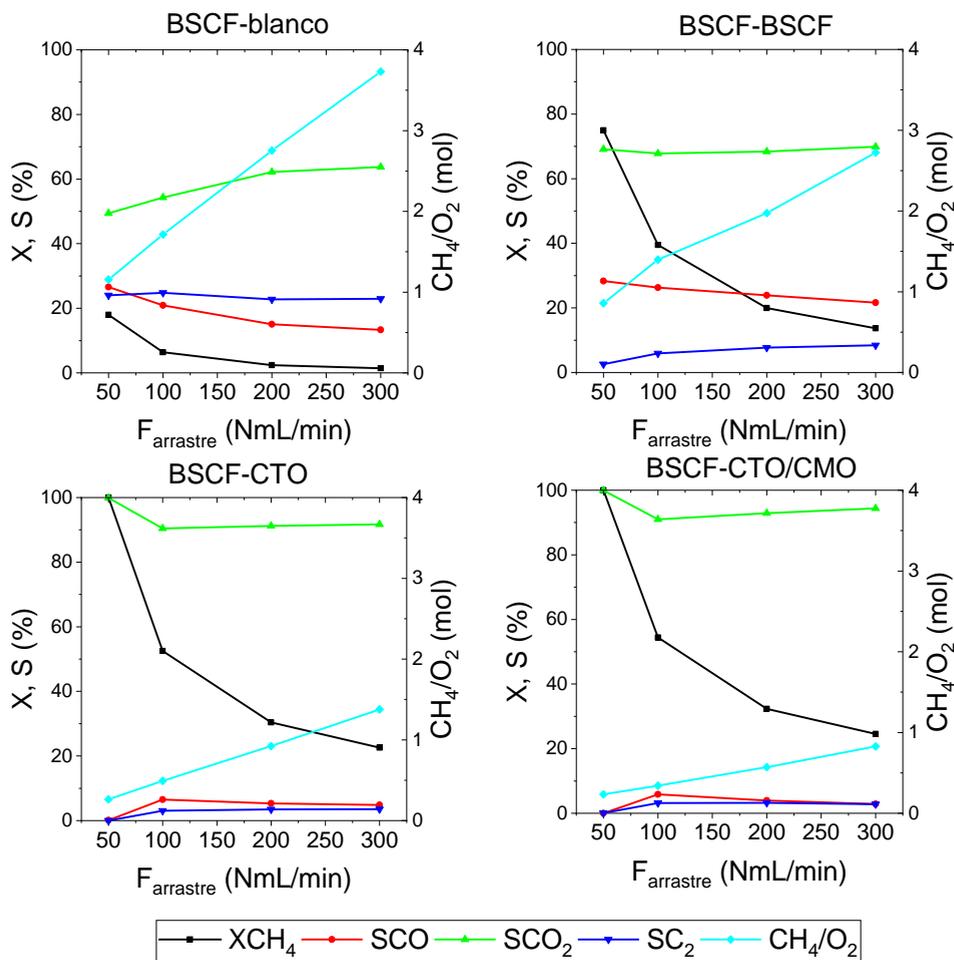


Figura 7.26. Comparativa de resultados de conversión, selectividad y relación  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  en función del caudal de arrastre para las distintas membranas probadas.

En la Tabla 7.5. Rendimientos de los distintos productos obtenidos para las distintas membranas y distintos caudales de alimentación de 10% $\text{CH}_4$  en la cámara de permeación. T:900°C, Caudal de 200 NmL/min de aire en la cámara de

alimentación. En la Tabla 7.5 se recogen los rendimientos obtenidos a 900°C en función del material probado y del caudal de alimentación en la cámara de permeación/reacción. Los mayores rendimientos se obtuvieron para el menor caudal de alimentación, como consecuencia de la mayor conversión alcanzada debida al mayor tiempo de residencia. Tal como se ha observado con las selectividades a productos, el rendimiento mayoritario de las membranas recubiertas con CTO y CTO/CMO se produce hacia CO<sub>2</sub>. La membrana con recubrimiento de BSCF reportó un rendimiento global menor que las otras membranas recubiertas, aunque los rendimientos a CO y C<sub>2</sub> fueron mayores. El mayor rendimiento a C<sub>2</sub> lo produjo la membrana sin recubrimiento, alcanzando un valor de 4.3%, que quedaría por debajo de lo alcanzado en otros trabajos en los que se emplearon reactores de membrana (un rendimiento a C<sub>2</sub> de hasta el 39% para una membrana capilar de La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> activada con un catalizador de Bi<sub>1.5</sub>Y<sub>0.3</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> [90], o del 17% en un reactor que combinó una membrana capilar de BaCo<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub>O<sub>3-δ</sub> (donde x+y+z=1) con un catalizador de Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> [24]).

Tabla 7.5. Rendimientos de los distintos productos obtenidos para las distintas membranas y distintos caudales de alimentación de 10%CH<sub>4</sub> en la cámara de permeación. T:900°C, Caudal de 200 NmL/min de aire en la cámara de alimentación.

| Caudal<br>NmL/min | Rendimiento (%) |                 |                |      |                 |                |     |                 |                |         |                 |                |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|------|-----------------|----------------|-----|-----------------|----------------|---------|-----------------|----------------|
|                   | Blanco          |                 |                | BSCF |                 |                | CTO |                 |                | CTO/CMO |                 |                |
|                   | CO              | CO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> | CO  | CO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> | CO      | CO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> |
| <b>50</b>         | 4.8             | 8.9             | 4.3            | 21.3 | 51.8            | 1.9            | 0.1 | 99.9            | 0.0            | 0.0     | 100.0           | 0.0            |
| <b>100</b>        | 1.3             | 3.5             | 1.6            | 10.4 | 26.8            | 2.3            | 3.4 | 47.5            | 1.6            | 3.2     | 49.5            | 1.7            |
| <b>200</b>        | 0.4             | 1.5             | 0.5            | 4.8  | 13.6            | 1.5            | 1.6 | 27.7            | 1.1            | 1.3     | 30.0            | 1.0            |
| <b>300</b>        | 0.2             | 0.9             | 0.3            | 3.0  | 9.5             | 1.2            | 1.1 | 20.7            | 0.8            | 0.7     | 23.2            | 0.7            |

Adicionalmente, se estudió la influencia de la presión parcial de oxígeno en la cámara de alimentación, con una variación entre 0.05-0.21 atm. La Figura 7.27 muestra los resultados obtenidos, para una temperatura de 900°C, con caudales de 200 NmL/min en la cámara de alimentación, donde se estudió la variación de presión parcial, y 200 NmL/min de 10% CH<sub>4</sub> / Ar en la cámara de

permeación/reacción. El incremento de la  $pO_2$  dio lugar al aumento en el flujo de oxígeno permeado, como cabía esperar al aumentarse la fuerza impulsora para la permeación. Los efectos sobre la conversión y los rendimientos a productos serían menos significativos, observándose cómo este aumento en el flujo de oxígeno permeado incrementaría ligeramente la conversión, y desplazaría la selectividad sensiblemente hacia la producción de CO sobre  $CO_2$ , como consecuencia de la mayor conversión. El poco efecto del aumento de flujo sobre la conversión da a entender que en las condiciones de estos experimentos la limitación en la conversión del proceso viene dada por las reacciones superficiales del  $CH_4$  y subproductos, y no por la difusión de oxígeno a través de la membrana ni las reacciones superficiales de recombinación de oxígeno, que sucederían más rápido que las reacciones con el  $CH_4$ .

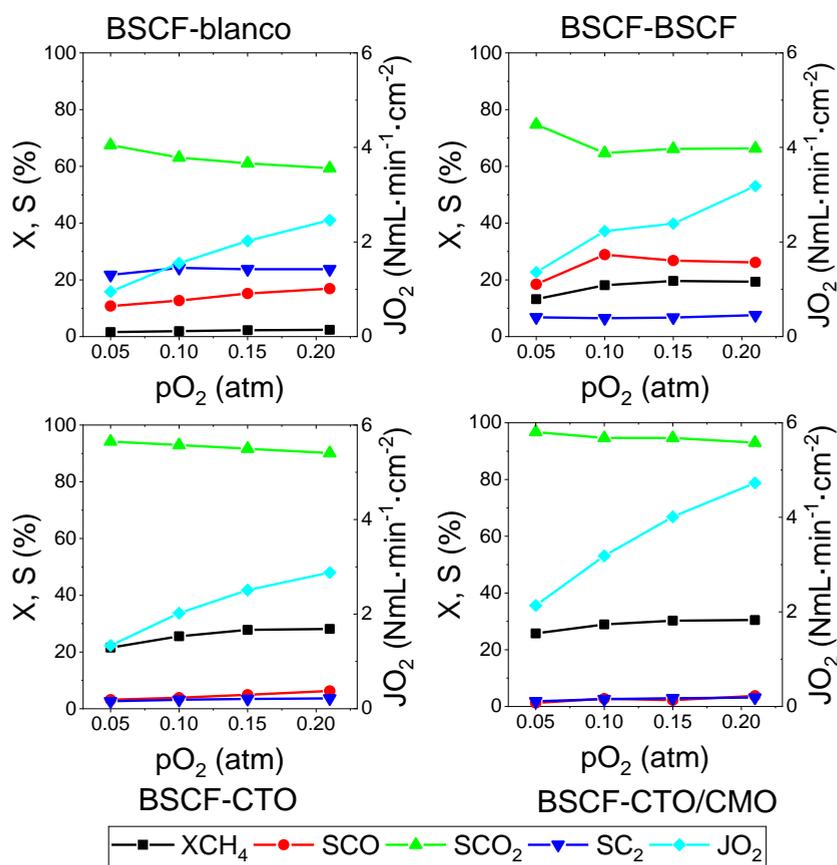


Figura 7.27. Estudio de variación de la presión parcial de oxígeno en la cámara de permeado para las distintas membranas de BSCF.  $T: 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Caudal de  $200\text{ NmL/min}$  en la cámara de alimentación (variación de  $p_{\text{O}_2}$ ) y de  $200\text{ NmL/min}$  de  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  en la cámara de permeación/reacción.

### 7.6.1 Estabilidad de las membranas en las condiciones de reacción

Una de las limitaciones de las membranas de BSCF para su aplicación en procesos de oxicomustión se encuentra en su inestabilidad mecánica y a la pérdida de permeación en presencia de  $\text{CO}_2$ , debida a la formación en la superficie de óxidos y carbonatos provenientes de la degradación del BSCF [91–93]. La aplicación de recubrimientos protectores basados en cerias se ha probado como una solución eficaz que impide la degradación del material de la membrana al evitar el contacto directo entre el gas de combustión y el BSCF [52,53].

Con el fin de evaluar la durabilidad de las membranas estudiadas en las condiciones de reacción en presencia de  $\text{CH}_4$  y el gas de combustión, que contiene  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , se intercalaron entre las pruebas con metano en la cámara de permeación/reacción periodos de control de la permeación, en los que se midió la permeación obtenida en una corriente inerte de argón. La Figura 7.28 ilustra los resultados de esta evaluación. Para todos los materiales, la permeación se mantuvo estable en todas las etapas de control intercaladas entre las etapas de reacción, demostrándose la adaptación de estas membranas en las condiciones estudiadas. La Tabla 7.6 muestra la composición de la corriente de salida durante las pruebas de reacción para cada una de las membranas. Se puede observar que, debido al uso de una corriente diluida en argón, en ningún caso la concentración molar de  $\text{CO}_2$  superó el 4%, por lo que se habría de probar la estabilidad de estos materiales en condiciones de una menor dilución para validar su utilización en condiciones reales de proceso.

Tabla 7.6. Composición del gas de salida de la cámara de permeación/reacción durante las pruebas de reacción con metano para las distintas membranas probadas.

| Membrana     | Composición del gas de salida (% mol) |                |                 |         |                 |                               |                               |
|--------------|---------------------------------------|----------------|-----------------|---------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
|              | H <sub>2</sub>                        | O <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO      | CO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| BSCF-blanco  | 0 - 0.2                               | 1 - 7.9        | 6 - 8.1         | 0 - 0.4 | 0 - 0.7         | 0 - 0.1                       | 0 - 0.1                       |
| BSCF-BSCF    | 0 - 0.1                               | 0 - 8.5        | 1.8 - 7.8       | 0 - 1.8 | 0.2 - 4         | 0 - 0.1                       | 0 - 0                         |
| BSCF-CTO     | 0 - 0.1                               | 0.4 - 9.1      | 0 - 6.2         | 0 - 0.2 | 0.4 - 4         | 0 - 0                         | 0 - 0                         |
| BSCF-CTO/CMO | 0 - 0                                 | 0.9 - 9.5      | 0 - 3.3         | 0 - 0.1 | 0.4 - 3.7       | 0 - 0                         | 0 - 0                         |

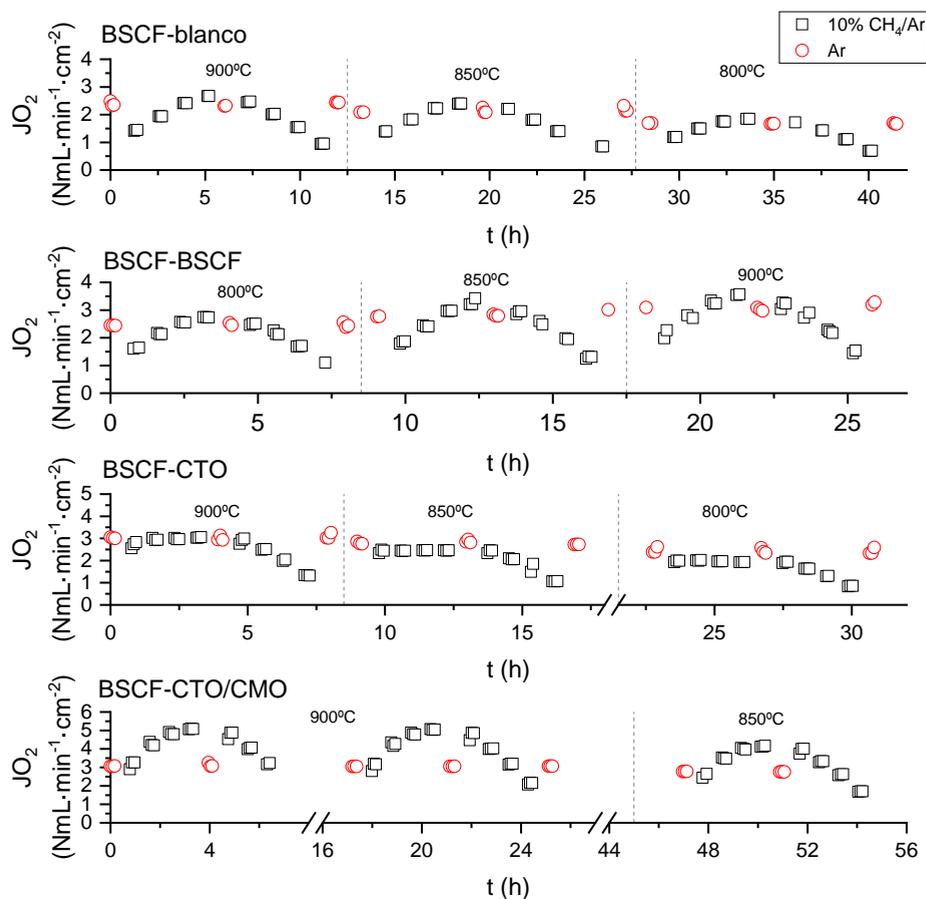


Figura 7.28. Evolución del flujo de oxígeno durante las pruebas de reacción con metano y para las condiciones de control de permeación en las condiciones de control para las distintas membranas ensayadas.

## 7.6.2 Análisis de la microestructura tras las pruebas de reacción

Las distintas membranas expuestas a una corriente de 10% CH<sub>4</sub> en argón fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para comprobar los efectos de las condiciones de reacción sobre su estructura, así como para evaluar la protección generada por las capas aplicadas sobre las membranas densas de BSCF.

### 7.6.2.1 Membrana BSCF - blanco

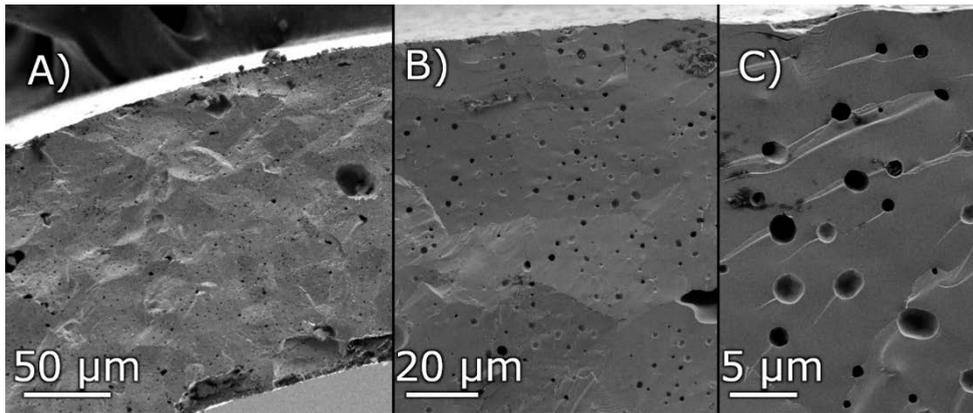
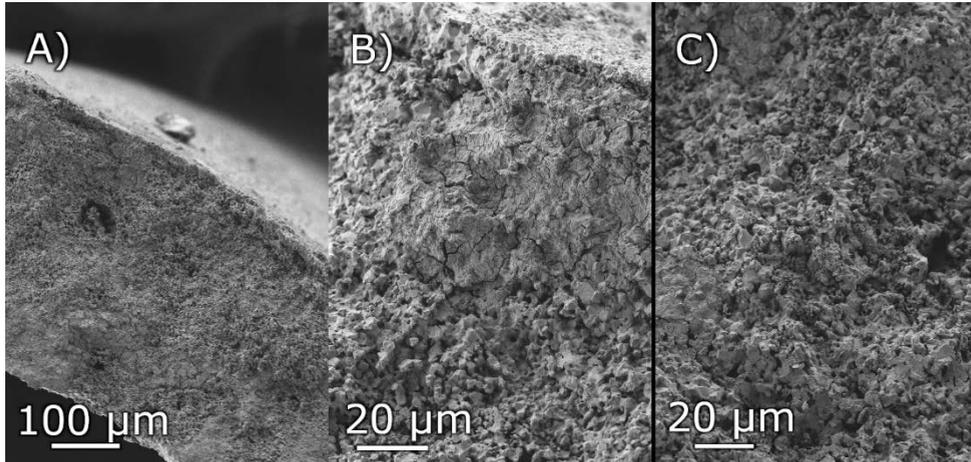


Figura 7.29. Imágenes de SEM de la membrana de BSCF sin recubrimiento antes de su utilización.

La Figura 7.29 muestra el estado de una membrana tubular de BSCF tras su fabricación. Como ya se vio anteriormente la membrana se compone de una fase de BSCF densa bien compacta, en la que se observan algunos poros de aproximadamente 2 μm correspondientes a la porosidad oclusiva inherente al proceso de fabricación del material. En contraste, la Figura 7.30 revela como la estructura del BSCF sin recubrimiento se vio alterada durante las pruebas de reacción. En la imagen A), se puede observar la sección completa de la membrana, que, a pesar de mantener la densidad ha perdido compacidad estructural. En las imágenes B) y C) se aprecia en mayor detalle la degradación de la estructura, que se ve agrietada y en la que se han formado gránulos. En este estado, la membrana mantendría su permeabilidad selectiva hacia el oxígeno, al mantener aun cierto grado de densidad, pero quedaría fragilizada y con una menor resistencia

mecánica. Esto explicaría que la membrana mantenga su permeación estable durante los primeros ciclos de alimentación de metano, aunque cabría esperar que de mantenerse en operación durante más tiempo, la membrana perdiera su densidad y permeabilidad selectiva, rompiéndose y/o dejando de realizar la separación del oxígeno de forma efectiva.



*Figura 7.30. Imágenes de SEM de la membrana de BSCF sin recubrimiento tras las pruebas de reacción. A) Sección transversal de la membrana. B) Detalle de la zona superficial. C) Detalle del interior de la membrana.*

A pesar de la degradación de la estructura observada, el análisis de DRX de la membrana después de la prueba no mostró la aparición de fases secundarias, tal y como se muestra en la Figura 7.31.

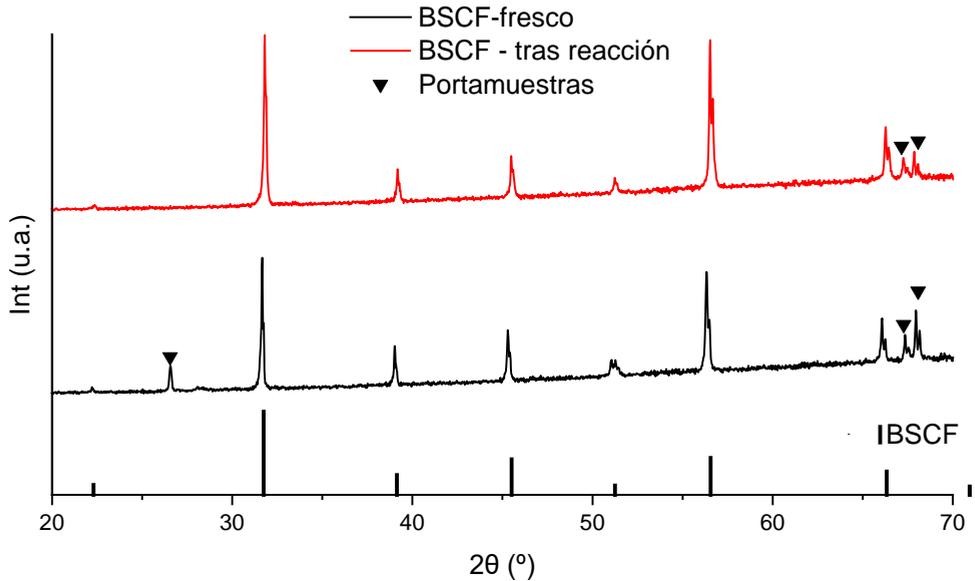


Figura 7.31. Espectros de DRX de la membrana BSCF-blanco antes y después de las pruebas de reacción.

### 7.6.2.2 Membrana BSCF-BSCF

La membrana BSCF-BSCF, recubierta con una capa porosa de BSCF, no se vio afectada de la misma manera. En esta membrana, la fase densa de BSCF no sufrió un proceso de degradación como el visto en la membrana sin recubrimiento, sino que mantuvo en parte su grado de compactación y densidad original, como se puede observar en la Figura 7.32 A). Sin embargo, en la Figura 7.32 B) se observa un proceso de degradación o mezcla en la interfase entre la fase densa y la capa porosa de BSCF. Al observarse otras zonas de la membrana, como la que se ve en la Figura 7.32 C), se descubre el avance de la degradación desde la capa porosa hacia el otro lado de la membrana, y que la parte degradada tiene diferente espesor en distintas zonas de la membrana, pues la figura B) revela una zona degradada de entre 10-15  $\mu\text{m}$ , y en la figura C) esta zona superaría ya las 100  $\mu\text{m}$  de espesor.

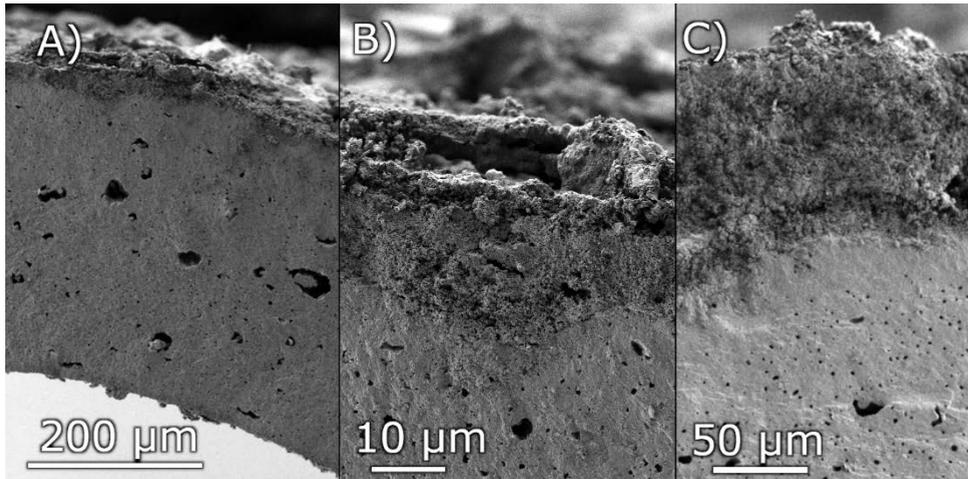


Figura 7.32. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-BSCF tras las pruebas de reacción. A) sección transversal de la membrana. B y C) detalles de la superficie de la capa porosa y la interfase membrana-capas.

La Figura 7.33 ilustra los cambios sufridos en la estructura de la membrana tras las pruebas, comparando las micrografías del antes y el después. En la imagen A) se observa cómo en la interfase entre la capa porosa exterior y la fase densa de la membrana se ha producido una cierta unión, pues no se observa la correcta separación entre ambas fases que sí se observa en la membrana tras su preparación (Figura 7.33 D). Las imágenes B) y E) comparan el estado de la zona superficial en la membrana después y antes de su uso en reacción, respectivamente. Se puede observar que la capa porosa queda degradada tras la reacción, pues ha perdido su porosidad y consistencia inicial. La Figura 7.33 C) muestra un detalle de la interfase entre la capa porosa/degradada y la fase densa, en la que se podría identificar el avance de la degradación hacia el interior de la membrana, de manera que se identifican 3 zonas: una primera (superior en la imagen) que ya se ha degradado, una intermedia donde sucedería la degradación, que avanzaría hacia el interior de la membrana como un “frente de degradación”, y una tercera en la que la fase densa de BSCF se mantiene sin alterar. Observando en detalle la imagen C), se ve como en el frente de degradación se forman partículas de tamaños de hasta 1 µm, que podrían deberse a la formación de fases secundarias al BSCF por la difusión selectiva de parte de los iones presentes en

su composición. El efecto de descomposición cinética de las perovskitas con una fórmula genérica  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_{3-\delta}$  se debe a la distinta velocidad de difusión en la estructura de los cationes situados en los sitios A y B, con un gradiente inversamente proporcional al gradiente de potencial químico de oxígeno [40], y se ha documentado en materiales con conductividad mixta iónica y electrónica como  $(La_{1-x}Sr'_x)(Co_yFe'_y)O_{3-\delta}$  [41,42] y BSCF[36]. Este fenómeno de descomposición cinética del BSCF se confirmó por otros autores, que hacen énfasis en la repercusión del fenómeno en membranas de poco espesor [39]

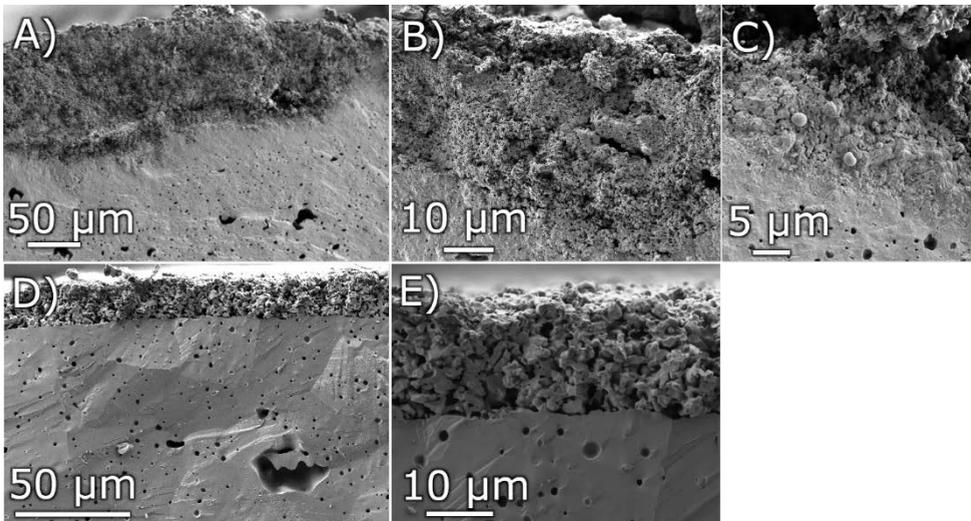


Figura 7.33. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-BSCF, A,B,C) tras las pruebas de reacción, y D), E) antes de la prueba de reacción.

De esta manera, observada la degradación de las membranas de BSCF sin recubrimiento y la recubierta con una capa porosa de BSCF, se podría concluir que ambas sufrieron la degradación de su estructura en las condiciones de reacción. Esta degradación afectó de manera total a la membrana sin recubrimiento, pero en la membrana con recubrimiento poroso de BSCF se observó como la degradación solo se había producido en una fracción de la membrana, comenzando en la capa porosa y avanzando hacia la capa densa. Así, la capa porosa de BSCF podría ofrecer un cierto efecto protector a la capa densa, pero

sería solo temporal, esperándose que la degradación continuara con el paso del tiempo en estas condiciones.

### 7.6.2.3 Membrana BSCF-CTO

La Figura 7.34 muestra micrografías de la membrana BSCF-CTO tras su uso en reacción (A y B) y antes de la reacción (C). En este caso, la membrana mantuvo la integridad de su estructura tras la operación. Se aprecia cómo la capa densa mantiene su compacidad y estructura, y que la capa porosa aplicada también se mantiene inalterada, presentando el mismo aspecto antes (B) y después (C) de las pruebas. En la Figura 7.35 se muestra como a pesar de que la capa porosa de CTO no tiene un espesor homogéneo, toda la estructura de la capa densa queda protegida. En la Figura 7.35 B) se muestra con mayores aumentos la zona de la capa porosa, donde la capa porosa se ha despegado de la densa, pero ambas mantienen su integridad. De esta manera, a pesar de la necesidad de mejorar el proceso de aplicación de la capa de CTO para conferirle mayor homogeneidad a la misma, parece claro el efecto protector que otorga a la fase densa de BSCF en las condiciones de reacción.

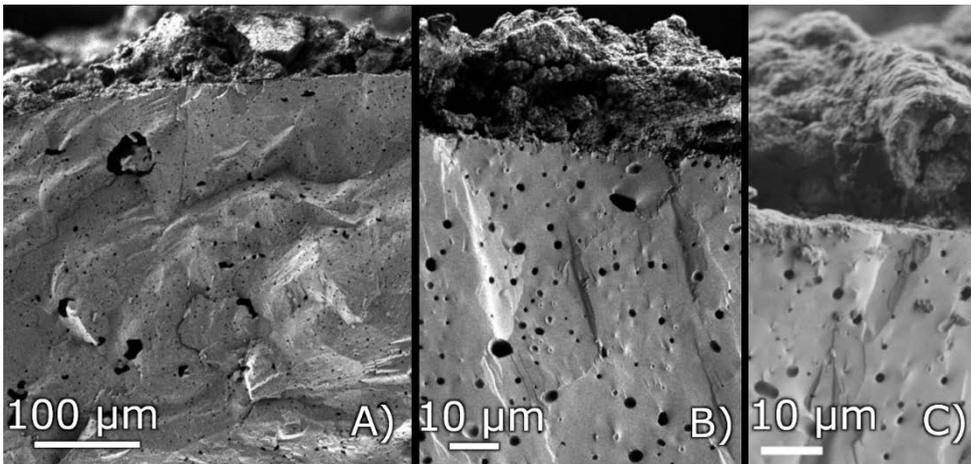


Figura 7.34. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-CTO tras las pruebas de reacción. A) La estructura de la fase densa se mantiene inalterada. B) detalle de la capa porosa y la capa densa, y C) detalle de la capa porosa antes de la reacción.

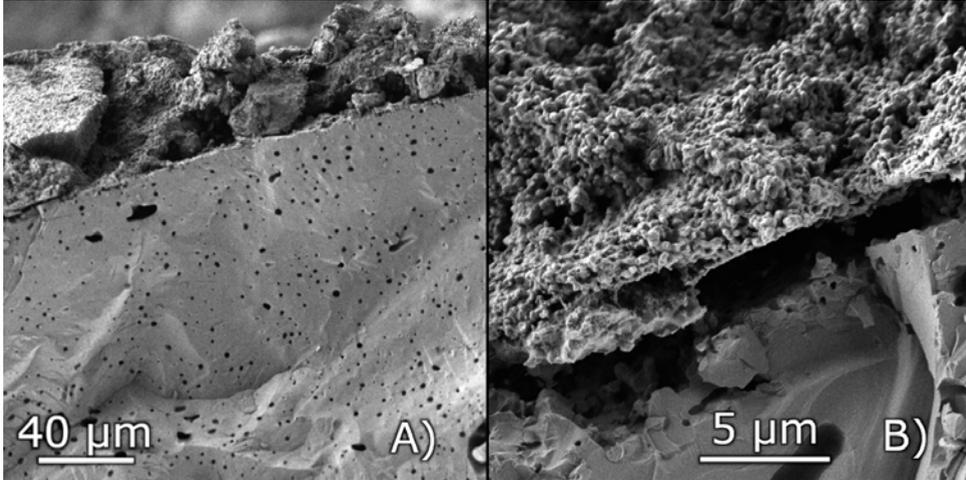


Figura 7.35. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-CTO tras las pruebas de reacción, detalles sobre la integridad de la membrana. A) la capa porosa se mantiene y protege la fase densa de la membrana, que mantiene su integridad. B) la capa porosa mantiene su porosidad, aunque hay zonas en las que se ha separado de la fase densa.

La Figura 7.36 muestra el espectro de DRX de la membrana BSCF-CTO antes y después de la reacción, donde no se observó la formación de ninguna fase secundaria.

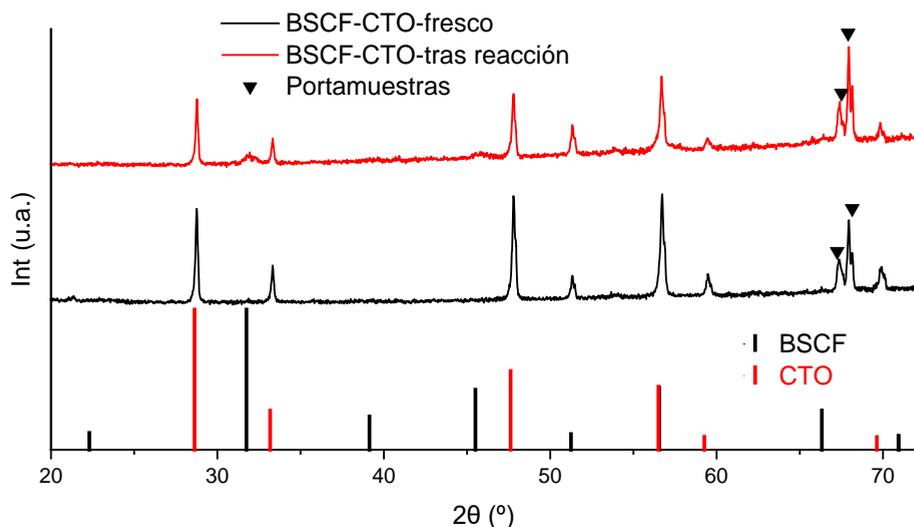


Figura 7.36. Espectros de DRX de la membrana BSCF-CTO antes y después de la prueba de reacción.

#### 7.6.2.4 Membrana BSCF-CTO/CMO

El análisis de la microestructura de la membrana de BSCF-CTO/CMO por microscopía electrónica reveló el efecto protector de la capa porosa de CTO/CMO sobre la fase densa de BSCF en las condiciones de reacción, de manera similar a la observada con la capa de CTO. La Figura 7.37 recoge las micrografías obtenidas para esta membrana tras las pruebas de reacción (imágenes A, B, y C) y las contrasta con las del mismo material antes de su utilización (imágenes D, E y F). En la imagen A) se observa el conjunto de la sección de la membrana, que mantuvo su integridad para ambas capas densa y porosa. Observando con mayor aumento la capa porosa (en las imágenes B y C), se ve como se mantiene la porosidad y uniformidad de la misma, que presenta una estructura similar a la observada para la capa antes de la reacción (imagen E). De esta manera, la capa aplicada de CTO/CMO también otorgaría un efecto protector sobre la capa densa de la membrana de BSCF.

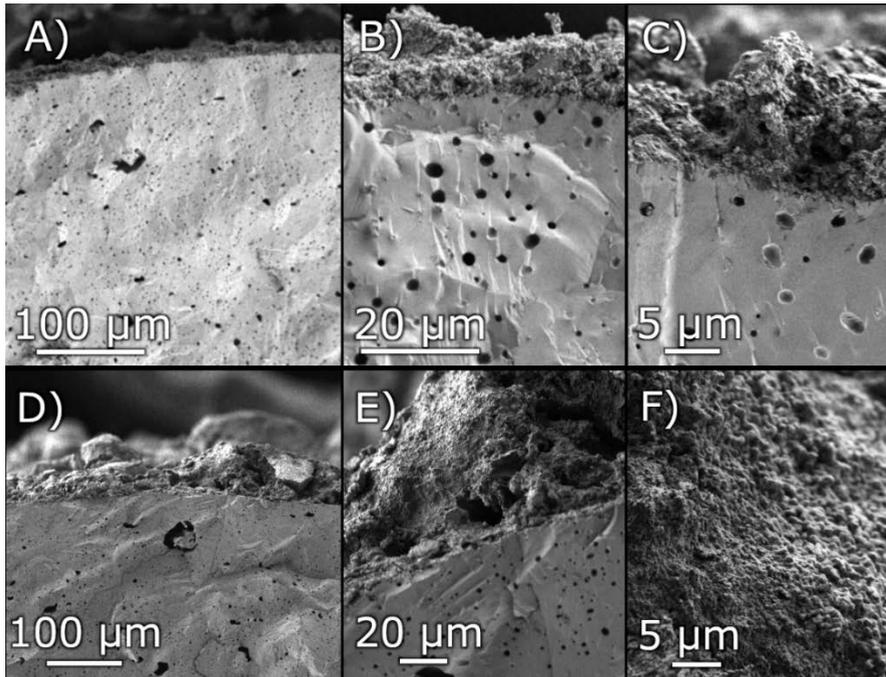


Figura 7.37. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-CTO/CMO: A), B), C) tras las pruebas de reacción. D), E), F) antes de las pruebas de reacción.

La Figura 7.38 muestra el espectro de DRX de la membrana BSCF-CTO-CMO antes y después de la reacción, donde no se observó la formación de ninguna fase secundaria.

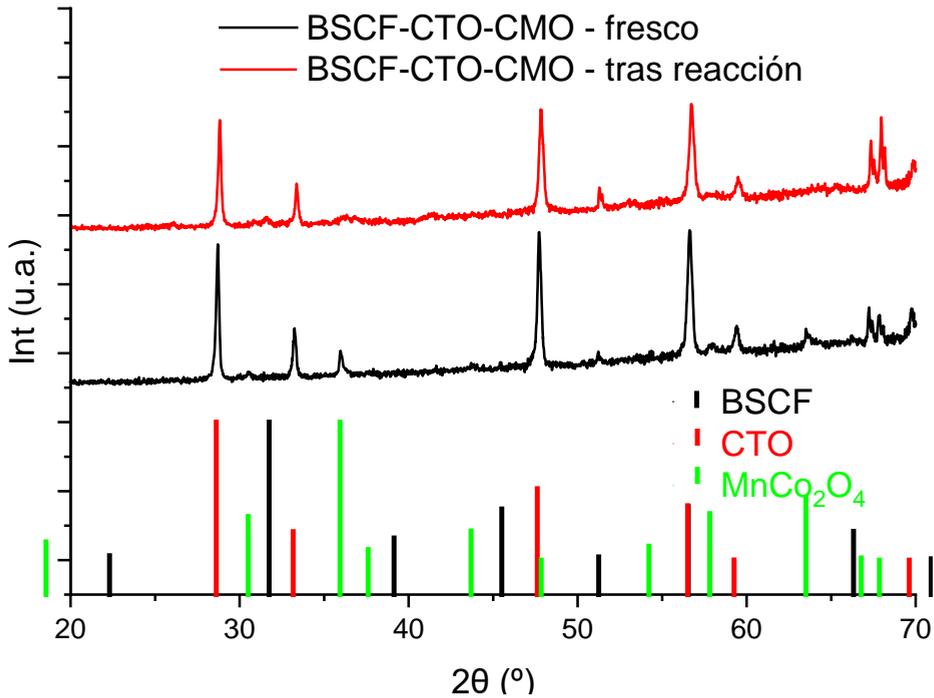


Figura 7.38. Espectros de DRX de la membrana BSCF-CTO-CMO antes y después de la prueba de reacción.

Tras examinarse el grado de afectación de la microestructura en las condiciones de reacción para las distintas membranas, queda claro que las membranas de BSCF sin capa y la membrana BSCF-BSCF sufrieron una degradación en su estructura, mientras que las membranas de BSCF-CTO y BSCF-CTO/CMO quedarían protegidas de esta degradación, indicando el carácter protector de las capas porosas de CTO y CTO/CMO, que evitarían el contacto directo del  $\text{CO}_2$  producido. La protección de las membranas de BSCF mediante la aplicación de capas porosas de CTO o CTO/CMO supondría así una mejora a la hora de aplicar estos materiales en ambientes reductores, permitiendo la utilización de membranas de BSCF con alta permeación de oxígeno en reactores de membrana y aplicaciones energéticas como el proceso de oxicomustión.

## 7.7 Resumen

Las membranas capilares de BSCF se aplicaron en el reactor de reformado autotérmico (ATR) para evaluar su posible uso para la alimentación de oxígeno en esta unidad. La permeación obtenida usando una membrana capilar de BSCF se encuentra en el rango bajo de las reportadas para el material, denotando que el sistema de reacción no estaría totalmente optimizado, especialmente por tener el reactor una sección muy superior a la de la membrana capilar, que haría que gran parte del flujo de arrastre no contactara con la membrana.

La permeación de las membranas capilares de BSCF en la unidad de ATR se midió en atmósfera inerte, en presencia de vapor de agua y en presencia de una mezcla de etanol y agua. La permeación de la membrana en presencia de vapor disminuyó considerablemente, regenerándose solo parcialmente al retirar el vapor. La presencia de vapor generaría así una degradación permanente de la membrana al formarse depósitos de carbonatos sobre la superficie de la membrana.

La utilización de una corriente con etanol y agua supuso la rápida rotura de la membrana, sin aportar resultados concluyentes sobre la aplicación de la membrana para el aporte de oxígeno en reacciones de reformado autotérmico.

La metodología de recubrimiento del BSCF mediante *dip-coating* produjo una capa porosa homogénea de BSCF, mientras que el recubrimiento con las capas de CTO y CTO/CMO no produjo una capa homogénea, sino que presentaban distintos espesores y grados de recubrimiento. Esto indicaría la necesidad de perfeccionar el procedimiento de *dip-coating* en función del material a aplicar, y de conocer en mayor detalle las interacciones entre los distintos materiales de la fase densa y la capa porosa.

La permeación de oxígeno de las membranas con recubrimiento poroso fue mayor que las de la membrana sin recubrimiento, debido a los efectos de aumento de área superficial. Las capas porosas dieron mejor permeación siguiendo el orden CTO/CMO > BSCF > CTO, resaltando el potencial del compuesto CTO/CMO en membranas para separación de oxígeno. La mejora sobre el flujo de permeación fue más notable en el rango de temperaturas de 700-800°C para las membranas

activadas con capas de CTO/CMO y BSCF, indicando el potencial de la aplicación de estas capas para utilizarse en aplicaciones a temperaturas por debajo de los 800°C. Entre los materiales aplicados en las capas, resalta el potencial del compuesto CTO/CMO como material para membranas de transporte de oxígeno con conductividad mixta iónica-electrónica.

La activación de las membranas con una capa porosa resulta en un efecto catalítico, incrementando la conversión debido al aumento el área de contacto entre la membrana y el reactivo en la cámara de permeación, y por el propio efecto catalítico que los distintos materiales aplicados aportan. La utilización de estas membranas en presencia de metano dio lugar principalmente a reacciones de combustión, con poca importancia de las reacciones de oxidación parcial y de acoplamiento oxidativo de metano. Especialmente activas hacia las reacciones de combustión resultaron las membranas con recubrimiento de CTO y CTO/CMO, mientras que las membranas de BSCF con o sin recubrimiento producirían una mezcla con CO<sub>2</sub>, CO e hidrocarburos ligeros.

Entre los distintos parámetros estudiados, se observó un importante aumento de la conversión a la temperatura más alta, 900°C, donde también se redujo sensiblemente la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y se observó mayor selectividad hacia CO y C<sub>2</sub> en las condiciones en las que no se alcanzó la conversión total de CH<sub>4</sub>.

Entre las membranas probadas en presencia de CH<sub>4</sub>, las más efectivas fueron las de BSCF-CTO y BSCF-CTO/CMO, para las que su elevada permeación, actividad y selectividad hacia la combustión de metano, y su estabilidad en presencia de CO<sub>2</sub> señalarían su potencial para su aplicación en procesos de oxicomustión y otras reacciones en reactores de membrana con materiales MIEC. La utilización de estos materiales en capas protectoras permitiría la aplicación de membranas de BSCF en ambientes con CO<sub>2</sub>, resultando en una importante mejora de la aplicabilidad de este tipo de materiales.

Las membranas de BSCF sin recubrimiento y BSCF-BSCF presentaron menor actividad y selectividad hacia la combustión de CH<sub>4</sub>, produciendo adicionalmente C<sub>2</sub> y CO. Aunque su aplicación directa en procesos de OCM y POM no sería

eficiente, su combinación con los catalizadores apropiados podría hacerlas atractivas para este tipo de reacciones.

La observación mediante SEM de las membranas empleadas en presencia de CH<sub>4</sub> mostró la degradación en la microestructura del BSCF, debida a la formación de carbonatos y al efecto de descomposición cinética. La aplicación de CTO y CTO/CMO como capas porosas protegió a la fase densa de BSCF de dicha degradación, al evitar el contacto directo del CO<sub>2</sub> producido con la fase de BSCF.

## 7.8 Referencias

- [1] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, Ceramic membrane technologies for oxygen separation, *Adv. Mater.* 13 (2001) 993–996. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200107\)13:12/13<993::aid-adma993>3.0.co;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<993::aid-adma993>3.0.co;2-%23).
- [2] M.J. Kirschner, A. Alekseev, S. Dowy, M. Grahl, L. Jansson, P. Keil, G. Lauer mann, M. Meilinger, W. Schmehl, H. Weckler, C. Windmeier, Oxygen, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017: pp. 1–32. [https://doi.org/10.1002/14356007.a18\\_329.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a18_329.pub2).
- [3] S.S. Hashim, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1284–1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.002>.
- [4] S. Smart, C.X.C. Lin, L. Ding, K. Thambimuthu, J.C. Diniz Da Costa, Ceramic membranes for gas processing in coal gasification, in: *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, 2010: pp. 268–278. <https://doi.org/10.1039/b924327e>.
- [5] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane, *J. Memb. Sci.* 172 (2000) 177–188. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00337-9).
- [6] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulen berg, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.050>.
- [7] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulen berg, D. Stöver, H.P. Buchkremer, Manufacturing and performance of advanced supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) oxygen transport membranes, *J. Memb. Sci.* 433 (2013) 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.028>.
- [8] P. Niehoff, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, R.S. Bradley, I. Shapiro, W.A. Meulen berg, P.J. Withers, R. Vaßen, Oxygen transport through supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes, *Sep. Purif. Technol.* 121 (2014) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.002>.
- [9] Q. Jiang, K.J. Nordheden, S.M. Stagg-Williams, Oxygen permeation study and improvement of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> perovskite ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 369 (2011) 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.073>.

- [10] A. V Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V. V Kharton, F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich, Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer Ba<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Co<sub>0.8</sub> Fe<sub>0.2</sub> O<sub>3- $\delta$</sub>  membranes, *J. Memb. Sci.* 380 (2011) 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.034>.
- [11] K. Ishii, C. Matsunaga, K. Kobayashi, A.J. Stevenson, C. Tardivat, T. Uchikoshi, Fabrication of BSCF-based mixed oxide ionic-electronic conducting multi-layered membrane by sequential electrophoretic deposition process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2709–2715. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.024>.
- [12] J.W. Chae, Y.K. Park, E. Magnone, J.H. Park, Oxygen permeation properties of Sm/Sr co-doped ceria decorated Ba<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Co<sub>0.8</sub> Fe<sub>0.2</sub> O<sub>3- $\delta$</sub>  hollow fiber membrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 76 (2019) 508–514. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.018>.
- [13] Y. Wang, J. Cheng, M. Huang, M. Liu, M. Li, C. Xu, Effects of surface modification with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the oxygen permeability of Ba<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Co<sub>0.8</sub> Fe<sub>0.2</sub> O<sub>3- $\delta$</sub>  membranes, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.201>.
- [14] J.H. Park, E. Magnone, J.P. Kim, S.H. Choi, Oxygen permeation performance of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  membrane after surface modification, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 235–242. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0153-y>.
- [15] K. Mezghani, A. Hamza, Application of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  membranes in an oxy-fuel combustion reactor, *J. Memb. Sci.* 518 (2016) 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.001>.
- [16] W. Chen, C. sheng Chen, H.J.M. Bouwmeester, A. Nijmeijer, L. Winnubst, Oxygen-selective membranes integrated with oxy-fuel combustion, *J. Memb. Sci.* 463 (2014) 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.063>.
- [17] R. Falkenstein-Smith, P. Zeng, J. Ahn, Investigation of oxygen transport membrane reactors for oxy-fuel combustion and carbon capture purposes, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 3969–3976. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.005>.
- [18] A. Kleinert, A. Feldhoff, T. Schiestel, J. Caro, Novel hollow fibre membrane reactor for the partial oxidation of methane, *Catal. Today.* 118 (2006) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.097>.
- [19] H. Lu, J. Tong, Y. Cong, W. Yang, Partial oxidation of methane in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  membrane reactor at high pressures, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2005: pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.078>.
- [20] E.G. Babakhani, J. Towfighi, Z. Taheri, A.N. Pour, M. Zekordi, A. Taheri, Partial oxidation of methane in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  ceramic membrane reactor, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 519–525. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60400-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60400-3).
- [21] H. Wang, Y. Cong, W. Yang, Investigation on the partial oxidation of methane to syngas in a tubular Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  membrane reactor, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2003: pp. 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00228-1).
- [22] J. Caro, H.H. Wang, C. Tablet, A. Kleinert, A. Feldhoff, T. Schiestel, M. Kilgus, P. Kölsch, S. Werth, Evaluation of perovskites in hollow fibre and disk geometry in catalytic membrane reactors and in oxygen separators, *Catal. Today.* 118 (2006)

- 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.12.015>.
- [23] Y. Zeng, Y.S. Lin, S.L. Swartz, Perovskite-type ceramic membrane: Synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane, *J. Memb. Sci.* 150 (1998) 87–98. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00182-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00182-3).
- [24] O. Czuprat, T. Schiestel, H. Voss, J. Caro, Oxidative coupling of methane in a BCFZ perovskite hollow fiber membrane reactor, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, American Chemical Society, 2010: pp. 10230–10236. <https://doi.org/10.1021/ie100282g>.
- [25] J. Garcia-Fayos, M.P. Lobera, M. Balaguer, J.M. Serra, Catalyst Screening for Oxidative Coupling of Methane Integrated in Membrane Reactors, *Front. Mater.* 5 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00031>.
- [26] Z. Cao, H. Jiang, H. Luo, S. Baumann, W.A. Meulenber, H. Voss, J. Caro, Simultaneous overcome of the equilibrium limitations in BSCF oxygen-permeable membrane reactors: Water splitting and methane coupling, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2012: pp. 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.018>.
- [27] H. Wang, Y. Cong, W. Yang, Oxidative coupling of methane in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> tubular membrane reactors, *Catal. Today.* 104 (2005) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.079>.
- [28] D. Matras, A. Vamvakeros, S.D.M. Jacques, V. Middelkoop, G. Vaughan, M. Agote Aran, R.J. Cernik, A.M. Beale, In situ X-ray diffraction computed tomography studies examining the thermal and chemical stabilities of working Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes during oxidative coupling of methane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 18964–18975. <https://doi.org/10.1039/d0cp02144j>.
- [29] F.T. Akin, Y.S. Lin, Selective oxidation of ethane to ethylene in a dense tubular membrane reactor, *J. Memb. Sci.* 209 (2002) 457–467. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00363-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00363-0).
- [30] H. Wang, C. Tablet, T. Schiestel, J. Caro, Hollow fiber membrane reactors for the oxidative activation of ethane, *Catal. Today.* 118 (2006) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.093>.
- [31] M. Rebeilleau-Dassonneville, S. Rosini, A.C. Van Veen, D. Farrusseng, C. Mirodatos, Oxidative activation of ethane on catalytic modified dense ionic oxygen conducting membranes, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2005: pp. 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.071>.
- [32] M.P. Lobera, M. Balaguer, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Rare Earth-doped Ceria Catalysts for ODHE Reaction in a Catalytic Modified MIEC Membrane Reactor, *ChemCatChem.* 4 (2012) 2102–2111. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200212>.
- [33] M.P. Lobera, S. Escolástico, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Ethylene Production by ODHE in Catalytically Modified Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Membrane Reactors, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1587–1596. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100747>.
- [34] Y. Jin, Z. Rui, Y. Tian, Y.S. Lin, Y. Li, Autothermal reforming of ethanol in dense oxygen permeation membrane reactor, *Catal. Today.* 264 (2016) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.002>.
- [35] U. Pippardt, J. Böer, C. Bollert, A. Hoffmann, M. Heidenreich, R. Kriegel, M. Schulz, A. Simon, Performance and stability of mixed conducting composite membranes based on substituted ceria, *J. Ceram. Sci. Technol.* 5 (2014) 309–316.

- <https://doi.org/10.4416/JCST2014-00014>.
- [36] S. Engels, T. Markus, M. Modigell, L. Singheiser, Oxygen permeation and stability investigations on MIEC membrane materials under operating conditions for power plant processes, *J. Memb. Sci.* 370 (2011) 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.021>.
- [37] E. Bucher, A. Egger, G.B. Caraman, W. Sitte, Stability of the SOFC Cathode Material (Ba,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> in CO<sub>2</sub>-Containing Atmospheres, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B1218. <https://doi.org/10.1149/1.2981024>.
- [38] Z. Wang, Y. Kathiraser, M.L. Ang, S. Kawi, High Purity Oxygen Production via BBCN Perovskite Hollow Fiber Membrane Swept by Steam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6371–6377. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01183>.
- [39] M. Brisotto, F. Cernuschi, F. Drago, C. Lenardi, P. Rosa, C. Meneghini, M. Merlini, C. Rinaldi, High temperature stability of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3-δ</sub> oxygen separation perovskite membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1679–1690. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.029>.
- [40] M. Martin, Materials in thermodynamic potential gradients, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 1291–1308. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00094-6).
- [41] H.L. Lein, K. Wiik, T. Grande, Kinetic demixing and decomposition of oxygen permeable membranes, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 1587–1590. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.001>.
- [42] D. Schlehüser, E. Wessel, L. Singheiser, T. Markus, Long-term operation of a La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-membrane for oxygen separation, *J. Memb. Sci.* 351 (2010) 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.022>.
- [43] J. García-Fayos, R. Ruhl, L. Navarrete, H.J.M. Bouwmeester, J.M. Serra, Enhancing oxygen permeation through Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> composite membranes using porous layers activated with Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> nanoparticles, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1201–1209. <https://doi.org/10.1039/c7ta06485c>.
- [44] H. Pan, L. Li, X. Deng, B. Meng, X. Tan, K. Li, Improvement of oxygen permeation in perovskite hollow fibre membranes by the enhanced surface exchange kinetics, *J. Memb. Sci.* 428 (2013) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.020>.
- [45] J.H. Joo, K.S. Yun, Y. Lee, J. Jung, C.Y. Yoo, J.H. Yu, Dramatically enhanced oxygen fluxes in fluorite-rich dual-phase membrane by surface modification, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4387–4394. <https://doi.org/10.1021/cm501240f>.
- [46] J. García-Fayos, Development of ceramic MIEC membranes for oxygen separation: Application in catalytic industrial processes, Universitat Politècnica de València, 2017. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/86189>.
- [47] S.H. Park, E. Magnone, J.H. Park, Further improvements in oxygen permeation properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> coated Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> hollow fiber membrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 56 (2017) 350–354. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.031>.
- [48] M.P. Lobera, S. Escolástico, J. Garcia-Fayos, J.M. Serra, Ethylene production by ODHE in catalytically modified Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-γ</sub> membrane reactors, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1587–1596. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100747>.
- [49] J.H. Joo, K.S. Yun, J.H. Kim, Y. Lee, C.Y. Yoo, J.H. Yu, Substantial Oxygen Flux in

- Dual-Phase Membrane of Ceria and Pure Electronic Conductor by Tailoring the Surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 14699–14707. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03392>.
- [50] M. Balaguer, J. García-Fayos, C. Solís, J.M. Serra, Fast oxygen separation through SO<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-stable dual-phase membrane based on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ce 0.8Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4986–4993. <https://doi.org/10.1021/cm4034963>.
- [51] J. Garcia-Fayos, M. Balaguer, J.M. Serra, Dual-Phase Oxygen Transport Membranes for Stable Operation in Environments Containing Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide, *ChemSusChem.* 8 (2015) 4242–4249. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500951>.
- [52] M. Balaguer, C. Solís, J.M. Serra, Study of the transport properties of the mixed ionic electronic conductor Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> + Co (x = 0.1, 0.2) and evaluation as oxygen-transport membrane, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2333–2343. <https://doi.org/10.1021/cm103581w>.
- [53] C. Solís, M. Balaguer, J. Garcia-Fayos, E. Palafox, J.M. Serra, Progress in Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> protective layers for improving the CO<sub>2</sub> stability of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>O<sub>2</sub>-transport membranes, *Sustain. Energy Fuels.* 4 (2020) 3747–3752. <https://doi.org/10.1039/d0se00324g>.
- [54] M. Schulz, U. Pippardt, L. Kiesel, K. Ritter, R. Kriegel, Oxygen permeation of various archetypes of oxygen membranes based on BSCF, *AIChE J.* 58 (2012) 3195–3202. <https://doi.org/10.1002/aic.13843>.
- [55] K.M. Erskine, A.M. Meier, S.M. Pilgrim, Brazing perovskite ceramics with silver/copper oxide braze alloys, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1705–1709. <https://doi.org/10.1023/A:1014912923977>.
- [56] L. Di Felice, V. Middelkoop, V. Anzoletti, F. Snijkers, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, New high temperature sealing technique and permeability data for hollow fiber BSCF perovskite membranes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 107 (2016) 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.12.004>.
- [57] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C. Diniz Da Costa, High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes, *Sep. Purif. Technol.* 94 (2012) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.005>.
- [58] D. Han, X. Tan, Z. Yan, Q. Li, S. Liu, New morphological Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> hollow fibre membranes with high oxygen permeation fluxes, *Ceram. Int.* 39 (2013) 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.044>.
- [59] F. Snijkers, C. Buysse, V. Middelkoop, A. Buekenhoudt, A. Kovalevsky, Mixed conducting ceramic capillary membranes for catalytic membrane reactors: Performance of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> capillaries, in: *Adv. Mater. Res.*, 2012: pp. 853–859. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.560-561.853>.
- [60] C. Buysse, A. Kovalevsky, F. Snijkers, A. Buekenhoudt, S. Mullens, J. Luyten, J. Kretzschmar, S. Lenaerts, Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air, *J. Memb. Sci.* 372 (2011) 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.011>.
- [61] Y. Wei, H. Liu, J. Xue, Z. Li, H. Wang, Preparation and oxygen permeation of U-shaped perovskite hollow-fiber membranes, *AIChE J.* 57 (2011) 975–984. <https://doi.org/10.1002/aic.12321>.
- [62] S. Liu, G.R. Gavalas, Preparation of oxygen ion conducting ceramic hollow-fiber

- membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7633–7637. <https://doi.org/10.1021/ie040279i>.
- [63] A. Leo, S. Liu, J.C. Diniz da Costa, Z. Shao, Oxygen permeation through perovskite membranes and the improvement of oxygen flux by surface modification, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.11.013>.
- [64] A. Leo, S. Liu, J.C. Diniz Da Costa, Production of pure oxygen from BSCF hollow fiber membranes using steam sweep, *Sep. Purif. Technol.* 78 (2011) 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.006>.
- [65] F. Thaler, M. Müller, R. Spatschek, Oxygen permeation through perovskitic membranes: The influence of steam in the sweep on the permeation performance, *AIMS Mater. Sci.* 3 (2016) 1126–1137. <https://doi.org/10.3934/matensci.2016.3.1126>.
- [66] R. Wang, B. Meng, X. Meng, X. Tan, J. Sunarso, L. Liu, S. Liu, Highly stable La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> hollow fibre membrane for air separation swept by steam or steam mixture, *J. Memb. Sci.* 479 (2015) 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.006>.
- [67] K. Zhang, Y. Zou, C. Su, Z. Shao, L. Liu, S. Wang, S. Liu, CO<sub>2</sub> and water vapor-tolerant yttria stabilized bismuth oxide (YSB) membranes with external short circuit for oxygen separation with CO<sub>2</sub> capture at intermediate temperatures, *J. Memb. Sci.* 427 (2013) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.015>.
- [68] M. Balaguer, C.Y. Yoo, H.J.M. Bouwmeester, J.M. Serra, Bulk transport and oxygen surface exchange of the mixed ionic-electronic conductor Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.1, 0.2, 0.5), *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 10234–10242. <https://doi.org/10.1039/c3ta11610g>.
- [69] M.Y. Yoon, E.J. Lee, R.H. Song, H.J. Hwang, Preparation and properties of a MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for ceramic interconnect of solid oxide fuel cell via glycine nitrate process, *Met. Mater. Int.* 17 (2011) 1039–1043. <https://doi.org/10.1007/s12540-011-6025-5>.
- [70] E.-J. Yi, M.-Y. Yoon, J.-W. Moon, H.-J. Hwang, Fabrication of a MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/gadolinia-doped Ceria (GDC) Dual-phase Composite Membrane for Oxygen Separation, *J. Korean Ceram. Soc.* 47 (2010) 199–204. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.2.199>.
- [71] A. Petric, H. Ling, Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1515–1520. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01522.x>.
- [72] Z. Yang, G.G. Xia, X.H. Li, J.W. Stevenson, (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 3648–3654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.048>.
- [73] FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure, ICSD - Inorganic crystal structure database, (n.d.). <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml>.
- [74] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of Perovskite-like Compound SrCoO<sub>x</sub> (2.29 < x > 2.80), *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* 540 (1986) 259–270. <https://doi.org/10.1002/zaac.19865400929>.
- [75] T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama, F. Izumi, Metal-semiconductor transition, charge disproportionation, and low-temperature structure of Ca(1-x)Sr(x)FeO<sub>3</sub> synthesized under high-oxygen

- pressure, *Solid State Sci.* 2 (2000) 673–687. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)01088-8](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01088-8).
- [76] J.A. Escribano, J. García-Fayos, J.M. Serra, Shaping of 3YSZ porous substrates for oxygen separation membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 5223–5231. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.032>.
- [77] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>.
- [78] M.P. Lobera, M. Balaguer, J. García-Fayos, J.M. Serra, Catalytic Oxide-Ion Conducting Materials for Surface Activation of Ba<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Co<sub>0.8</sub> Fe<sub>0.2</sub> O<sub>3-δ</sub> Membranes, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 2949–2955. <https://doi.org/10.1002/slct.201700530>.
- [79] P.L. Rachadel, J. Motuzas, R.A.F. Machado, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, Influence of porous structures on O<sub>2</sub> flux of BSCF asymmetric membranes, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.053>.
- [80] H. Huang, S. Cheng, J. Gao, C. Chen, J. Yi, Phase-inversion tape-casting preparation and significant performance enhancement of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>-La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> dual-phase asymmetric membrane for oxygen separation, *Mater. Lett.* 137 (2014) 245–248. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.016>.
- [81] M.P. Lobera, M. Balaguer, J. García-Fayos, J.M. Serra, Catalytic Oxide-Ion Conducting Materials for Surface Activation of Ba<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Co<sub>0.8</sub> Fe<sub>0.2</sub> O<sub>3-δ</sub> Membranes, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 2949–2955. <https://doi.org/10.1002/slct.201700530>.
- [82] Z. Stansch, L. Mleczko M, Baerns, *Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO Catalyst*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2568–2579. <https://doi.org/10.1021/ie960562k>.
- [83] M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 335–339. <https://doi.org/10.1039/TF946420335b>.
- [84] M. Ikeguchi, T. Mimura, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Reaction and oxygen permeation studies in Sm<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas, *Appl. Catal. A Gen.* 290 (2005) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.033>.
- [85] S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, M.P. Corchado, C. Larese, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, Cerium-terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: A comparative study of Pt/CeTbOx and Pt/CeO<sub>2</sub> model systems, *Catal. Today.* 53 (1999) 607–612. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00148-0).
- [86] P. Stelmachowski, K. Ciura, P. Indyka, A. Kotarba, Facile synthesis of ordered CeO<sub>2</sub> nanorod assemblies: Morphology and reactivity, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.038>.
- [87] M. Chrzan, D. Chlebda, P. Jodłowski, E. Salomon, A. Kołodziej, A. Gancarczyk, M. Sitarz, J. Łojewska, Towards Methane Combustion Mechanism on Metal Oxides Supported Catalysts: Ceria Supported Palladium Catalysts, *Top. Catal.* 62 (2019)

- 403–412. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01143-8>.
- [88] Z. Wang, T. Chen, N. Dewangan, Z. Li, S. Das, S. Pati, Z. Li, J.Y.S. Lin, S. Kawi, Catalytic mixed conducting ceramic membrane reactors for methane conversion, *React. Chem. Eng.* 5 (2020) 1868–1891. <https://doi.org/10.1039/d0re00177e>.
- [89] Y. Zeng, Y.S. Lin, Oxygen permeation and oxidative coupling of methane in yttria doped bismuth oxide membrane reactor, *J. Catal.* 193 (2000) 58–64. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2876>.
- [90] N.H. Othman, Z. Wu, K. Li, An oxygen permeable membrane microreactor with an in-situ deposited  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  catalyst for oxidative coupling of methane, *J. Memb. Sci.* 488 (2015) 182–193. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.027>.
- [91] A. Waindich, A. Möbius, M. Müller, Corrosion of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  materials for oxygen separating membranes under Oxycoal conditions, *J. Memb. Sci.* 337 (2009) 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.041>.
- [92] M. Arnold, H. Wang, A. Feldhoff, Influence of  $\text{CO}_2$  on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *J. Memb. Sci.* 293 (2007) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.032>.
- [93] J. Yi, M. Schroeder, High temperature degradation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes in atmospheres containing concentrated carbon dioxide, *J. Memb. Sci.* 378 (2011) 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.044>.

## 8. Diseño de reactores para la producción de hidrógeno en procesos a alta presión

### 8.1 Introducción

El desarrollo de procesos de producción de hidrógeno que operan en condiciones de alta presión es de interés para la implementación de la utilización de hidrógeno como alternativa energética. La operación a alta presión confiere a estos procesos características que los hacen atractivos y eficientes. La mayoría de los procesos de producción de hidrógeno se basan en reacciones químicas que generan una corriente que contiene una mezcla de gases, principalmente  $H_2$ ,  $CO_x$  y  $CH_4$ . Si esta corriente se encuentra a presión, la purificación del  $H_2$  resulta más sencilla, al poderse emplear membranas selectivas, en las que la diferencia de presión resulta la fuerza impulsora para la separación [1,2]. Asimismo, se reducen o eliminan los costes asociados a la compresión del  $H_2$  para su almacenamiento.

Las condiciones de alta presión también tienen efectos sobre la termodinámica y los fenómenos de transporte en sistemas químicos involucrados en estos procesos. La variación las propiedades de los fluidos con el aumento de la presión puede aprovecharse para llevar a cabo procesos que no pueden realizarse en condiciones de menor presión. Para el agua, como ejemplo, en condiciones ambientales tiene un comportamiento como disolvente polar, en el que la solubilidad de compuestos apolares o gases como hidrógeno o nitrógeno es baja. Sin embargo, en condiciones cercanas al punto crítico, el agua puede actuar como un disolvente apolar, capaz de solubilizar moléculas orgánicas y gases. Otras propiedades que se ven alteradas en condiciones cercanas al punto crítico son el producto iónico, que aumenta respecto a las condiciones ambientales, la densidad, o la constante dieléctrica [3].

La utilización de agua en condiciones cercanas al punto crítico resulta de alto interés en las reacciones de gasificación de biomasa en agua supercrítica (*supercritical water gasification*, SCWG), en las que se puede producir hidrógeno con una alta eficiencia a partir de biomasa [4–8]. En estos procesos, el agua actúa como reactivo en la rotura de macromoléculas mediante hidrólisis, y produciendo

hidrógeno mediante las reacciones de reformado con vapor y WGS. A su vez, la alta solubilidad de los intermedios de reacción e hidrógeno minimiza la formación de residuos sólidos en este proceso.

Otro de los aspectos de interés de los procesos a presión es su aplicación en los sistemas de reactores de membrana. En ellos, la operación a alta presión puede aumentar la fuerza impulsora de la separación selectiva de un producto, por ejemplo  $H_2$ , y con ello actuar desplazando el equilibrio hacia la producción de más hidrógeno, superando las limitaciones termodinámicas de la conversión en estos procesos. Estos fenómenos se pueden aplicar para maximizar la producción de  $H_2$  en reacciones de reformado con vapor [9,10].

## 8.2 Objetivos y finalidad de los dispositivos

El principal objetivo de este capítulo es el diseño, desarrollo y la construcción de sistemas de reacción de producción de hidrógeno para su operación en condiciones de alta presión.

Tal como se ha comentado, la utilización de estos dispositivos se enmarca en las tecnologías para producción de hidrógeno a alta presión, en las que la operación en estas condiciones permite la obtención de hidrógeno de alta pureza y elimina la necesidad de su presurización posterior para su almacenamiento. Los fenómenos que ocurren a alta presión se aprovecharían para mejorar la eficiencia de estos procesos por varios medios, principalmente: (i) la utilización de agua supercrítica en procesos termoquímicos y catalíticos, que permite la gasificación de corrientes de biomasa con alto contenido en humedad, con alta eficiencia en la gasificación y produciendo un gas rico en  $H_2$  [11,12] y (ii) el empleo de membranas cerámicas de separación de gases, para las que la operación a alta presión puede favorecer el transporte selectivo de gases ( $H_2$  u  $O_2$ ) a través de la membrana al aumentarse la fuerza impulsora para el transporte, relacionada con la diferencia de presión parcial de estos compuestos entre ambas cámaras de la membrana [13]. Los diseños llevados a cabo en este capítulo permitirían la investigación experimental de distintos tipos de procesos a alta presión para **la producción de hidrógeno** y otras tecnologías asociadas al campo de la química sostenible:

- Procesos de SCWG de biomasa y corrientes residuales acuosas, como residuos urbanos o de industrias biotecnológicas [4–8].
- Procesos de tratamiento de corrientes residuales industriales y urbanas con contenido en materia orgánica o compuestos tóxicos o de difícil descomposición mediante su oxidación o gasificación en agua supercrítica [14–19]
- Procesos de tratamiento y reciclaje de polímeros mediante agua supercrítica [20–22].
- Procesos de producción de hidrógeno mediante reacciones de reformado (seco o con vapor) de hidrocarburos en reactores de membrana. [9,10]
- Procesos de producción de hidrógeno mediante electrólisis basada en celdas electroquímicas de óxidos sólidos [23–25].

## 8.3 Unidad de reacción de alta presión de agua supercrítica

### 8.3.1 Condiciones de diseño

El sistema de reacción de agua supercrítica consiste en un reactor que opera con agua en condiciones supercríticas o subcríticas, esto es, a presión y temperatura por encima del punto crítico del agua ( $T_c$ : 647.1 K,  $P_c$ :22.1 MPa), o ligeramente por debajo para las condiciones subcríticas.

El sistema de reacción se diseñó para soportar presiones de operación de hasta 300 bar. El diseño del reactor permitiría soportar temperaturas de hasta 700°C en estas condiciones.

La Figura 8.1 muestra el diagrama de proceso e instrumentación del sistema de reacción de agua supercrítica. Este sistema cuenta con distintas zonas:

- Líneas de alimentación de alta presión
- Sistema de alivio de la zona de alta presión
- Reactor
- Región de alta presión aguas abajo del reactor
- Región de baja presión: análisis de gases en línea y recogida de líquidos

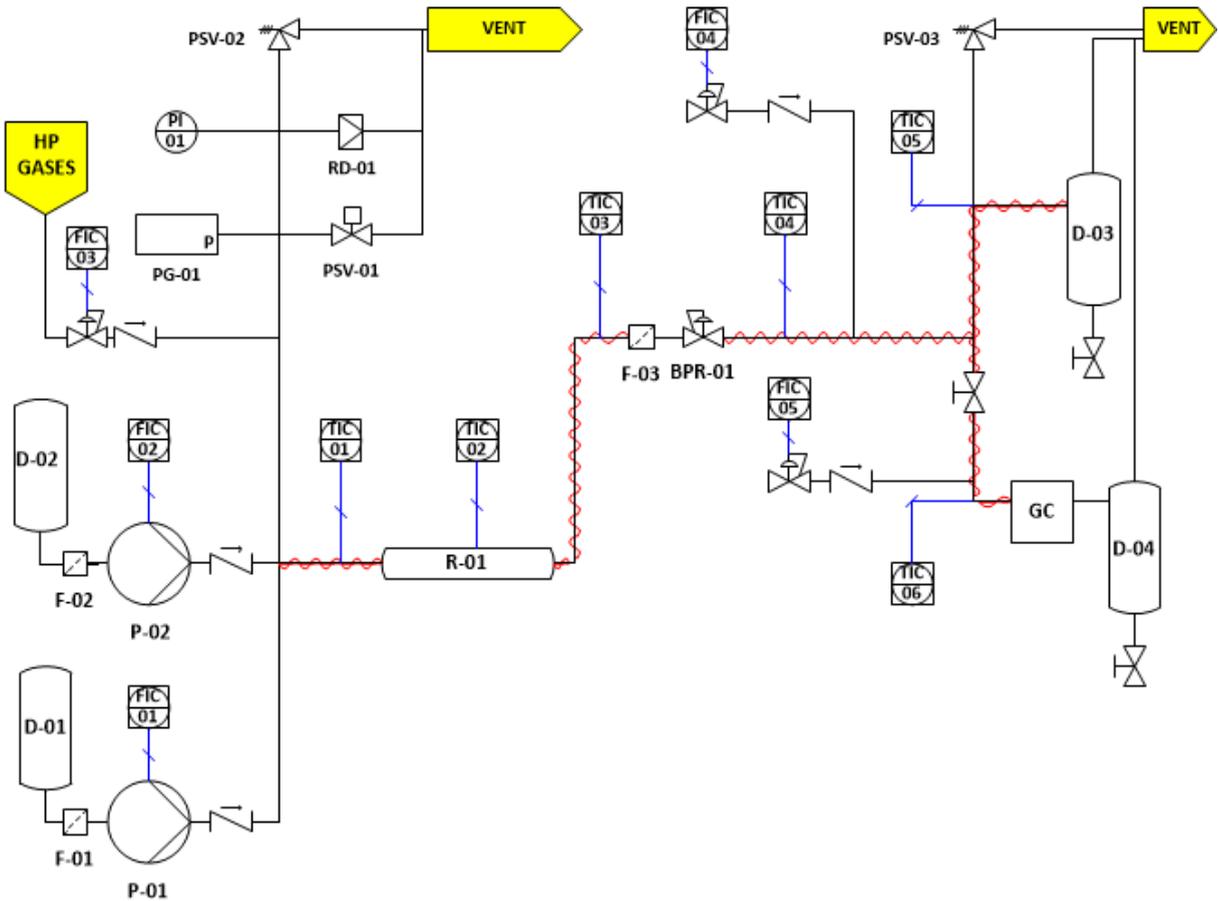


Figura 8.1. Diagrama de instrumentación y proceso del sistema de reacción de agua supercrítica.

### 8.3.2 Sistema de alimentación y pretratamiento

- Gases a presión: Se dispone de una línea de presión de gases por la que se alimentan nitrógeno (300 bar) u oxígeno (200 bar)
- Depósitos de líquidos (D-01 y D-02): dos depósitos de 1 L diferenciados para la alimentación de líquidos: agua, agua oxigenada y mezclas de biomasa / orgánicas. Los depósitos están presurizados a 60 bar (He o Ar)
- Caudalímetros y bombas: la alimentación de gases a presión se realiza mediante el caudalímetro (FIC-03, *Bronkhorst*), con un caudal máximo de 200 NmL/min de oxígeno. Los líquidos a presión se alimentan mediante dos bombas de HPLC (P-01 y P-02, *Gilson*) con un rango de caudales entre 0.01 – 10 mL/min.
- Sistemas de calefacción: la alimentación se precalienta antes de llegar al reactor, controlándose mediante el lazo TIC-01.

### 8.3.3 Sistema de reactor

- El reactor se encuentra inmerso en un horno de baño fluidizado de arena (TIC-02, *Techne FB-08*) que dispone de una zona isoterma de 16.5 cm de diámetro x 38.5 cm de altura, en la que se puede operar en un rango de temperaturas entre 50 – 700 °C.
- El reactor se fabricó con un tubo de acero SS316 de 9.5 mm de diámetro externo, con un espesor de pared de 1.7 mm), con una longitud total de 1m, doblado en forma de U.
- La regulación de la presión se hace mediante una válvula reguladora de contrapresión (BPR-01, *Swagelok*), que permite regular la presión aguas arriba de la válvula.
- Aguas abajo del reactor, la temperatura se controla en cuatro zonas diferenciadas (TIC-03, 04, 05, 06), evitando que la temperatura en la BPR sea demasiado elevada y que condensen líquidos antes de alcanzar los depósitos de líquidos refrigerados.

#### 8.3.4 Sistema analítico y recogida de muestras

- Los caudalímetros FIC-04 y FIC-05 suministran gases en la zona de baja presión, que se añaden como *make-up* y como patrón interno para permitir la cuantificación en el análisis cromatográfico de los productos.
- La realización de experimentos en los que el agua se usa como disolvente y medio de reacción haría deseable la posibilidad de analizar en línea la totalidad de la corriente antes de condensar los líquidos. De esta manera, el resto de los productos líquidos en condiciones ambientales también serían analizados, mientras que si se condensaran los líquidos antes del análisis cromatográfico, se requeriría del análisis adicional de los líquidos mediante otros sistemas.

El equipo en línea de cromatografía de gases (GC, *Shimadzu Nexis GC-2030*) se coloca en línea tras romper la presión. El cromatógrafo se diseñó para el análisis de muestras con un alto contenido de agua. La Figura 8.2 (más adelante) muestra el esquema de este equipo, que cuenta con dos canales de análisis:

En el canal A, un detector del tipo BID (*Barrier Discharge Ionization Detector*), analiza los gases permanentes ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) e hidrocarburos hasta  $C_2$  mediante una columna capilar de tipo Carboxen-1010. El sistema incluye una precolumna (PC-1) de tipo Poraplot N, que retiene la humedad para evitar su interferencia en la medida de los gases permanentes. La precolumna se regenera mediante un *backflush* que elimina la humedad.

En el canal B se analizan hidrocarburos  $C_3$ - $C_6$  y compuestos oxigenados mediante un detector FID (*Flame Ionization Detector*). Se utiliza una columna tipo 624, que es compatible con la humedad. El vapor de agua no es medible por el detector de llama, por lo que no interfiere con el análisis del resto de compuestos.

- Los productos líquidos de reacción se recogen en dos depósitos refrigerados (D-03, D-04) con capacidad de 1 L. Estos depósitos actúan como separadores gas-líquido, recogiendo el líquido, que se ha de purgar

periódicamente y se puede analizar por diversas técnicas. El gas separado es reconducido hacia la línea de venteo de gases.

### 8.3.5 Sistema de control y elementos de seguridad

- Todos los elementos del sistema de reacción están controlados por una unidad electrónica PLC (controlador lógico programable) (*Opto 22*), que se comunica a su vez con un operador compatible PC. En el PLC se programan los algoritmos de control PID de la temperatura. Los lazos de control de los caudalímetros y las bombas de HPLC se encuentran en los propios equipos, siendo únicamente necesario fijar un voltaje consigna a través del PLC para regular los caudales. A su vez, los caudalímetros proporcionan una señal con la medida del flujo que ellos controlan
- La zona de alta presión se protege con hasta 3 elementos de seguridad que permiten aliviar la presión del sistema en caso de una situación crítica y/o de se que excedan los valores límite de presión en el sistema. Se utilizan dos elementos pasivos, cuya actuación sucede en caso de excederse un valor límite de presión: un disco de ruptura (RD-01), y una válvula mecánica de muelle (PSV-02), que es tarada a un valor determinado de presión, abriéndose la válvula si se excede el valor. Adicionalmente, se dispone de una válvula de alivio neumática (PSV-01), que es accionada desde el sistema de control.
- La zona de baja presión está protegida mediante una válvula de alivio mecánica (PSV-03)

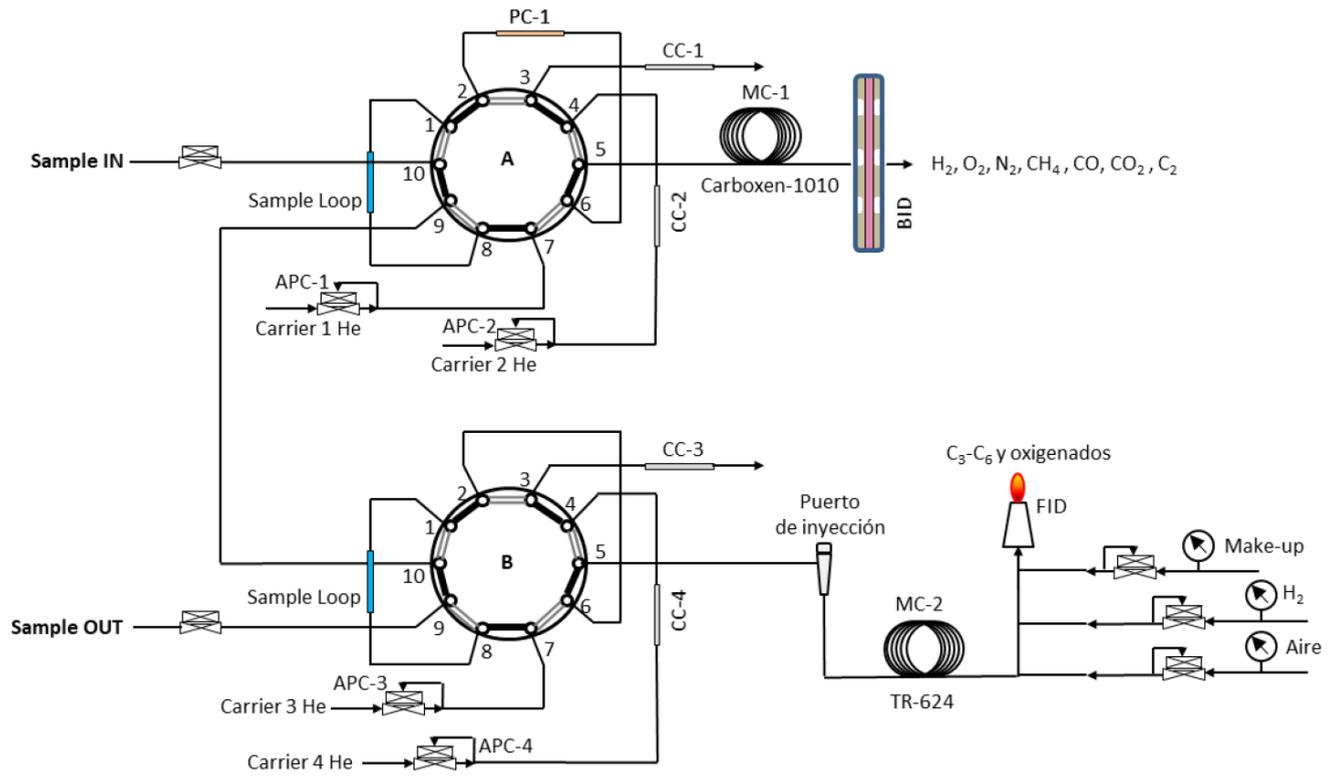


Figura 8.2. Esquema del equipo de análisis de cromatografía de gases.

## 8.4 Unidad de reactor de membrana de alta presión

La tecnología de los reactores de membrana integra las unidades de reacción química con membranas selectivas de separación de gases, permitiendo mejorar la eficiencia de los procesos al reducir las unidades necesarias, alimentar reactivos de manera selectiva, y/o retirar productos de reacción, superando las limitaciones impuestas por el equilibrio termodinámico.

La operación a presión de este tipo de reactores puede mejorar los resultados obtenidos de distintas formas. En las membranas de separación de gases, la fuerza impulsora para la separación es proporcional a diferencia de presión parcial entre ambos lados de la membrana. En el caso de la tecnología de reactores PMR (*protonic membrane reformer*), su operación a presión produce una corriente de H<sub>2</sub> de alta pureza presurizado mediante el reformado de metano con una conversión total y alto rendimiento hacia H<sub>2</sub> [10].

Esta tecnología ha sido demostrada con éxito a presiones de hasta 50 bar en trabajos realizados en el ITQ [10]. En este apartado, se diseñó y construyó un reactor habilitado para su uso como PMR con capacidad de operación a presiones mayores, de hasta 300 bar, lo cual supondría un salto cualitativo en la producción de H<sub>2</sub> a presión mediante esta tecnología.

Se decidió pues, partiendo de la base del sistema de reacción de agua supercrítica, realizar un diseño de sistema de reacción de alta presión para su aplicación en el campo de las membranas cerámicas. De este modo, se plantearon las modificaciones pertinentes para adaptar el sistema al uso de membranas. La principal modificación en el diseño consistió en la adición de una segunda línea de alta presión, pues ambas cámaras del reactor de membrana habrían de encontrarse a la misma presión para así evitar que la membrana cerámica se encuentre sometida a una presión diferencial entre ambas cámaras, lo que comprometería su integridad estructural.

La Figura 8.3 muestra una fotografía de la instalación, incluyendo el montaje del reactor de membrana de alta presión, y la Figura 8.4 (más adelante) muestra el diagrama de instrumentación y proceso del sistema de reactor de membrana de

alta presión. El diseño se añadió sobre el sistema de reacción de agua supercrítica descrito anteriormente, dotando así de una mayor versatilidad al sistema al poder llevar a cabo una gran variedad de reacciones en una misma instalación. A continuación se exponen las modificaciones añadidas:

#### **8.4.1 Sistema de alimentación de alta presión**

- Se dispone de dos líneas de alimentación de alta presión, cada una de ellas equipada con un depósito de líquidos con capacidad de 1 L (D-01, D-02).
- Bombas de HPLC para la alimentación de líquidos a presión con caudales entre 0.01 – 10 mL/min (P-01, P-02, *Gilson*).
- Cada línea dispone de dos caudalímetros de gases de alta presión, con capacidad de alimentar hasta 500 NmL/min de H<sub>2</sub> a 200 bar (FIC-02, FIC-05, *Bronkhorst*) y 500 NmL/min de N<sub>2</sub> a 300 bar (FIC-03, FIC-06, *Bronkhorst*).
- Se duplican los elementos sensores de presión y los sistemas de seguridad: discos de rotura (RD-01, RD-02), válvulas de alivio mecánicas (PSV-02, PSV-04) y neumáticas (PSV-01, PSV-03).



Figura 8.3. Sistema de reacción de alta presión, con montaje del reactor de membrana de alta presión.

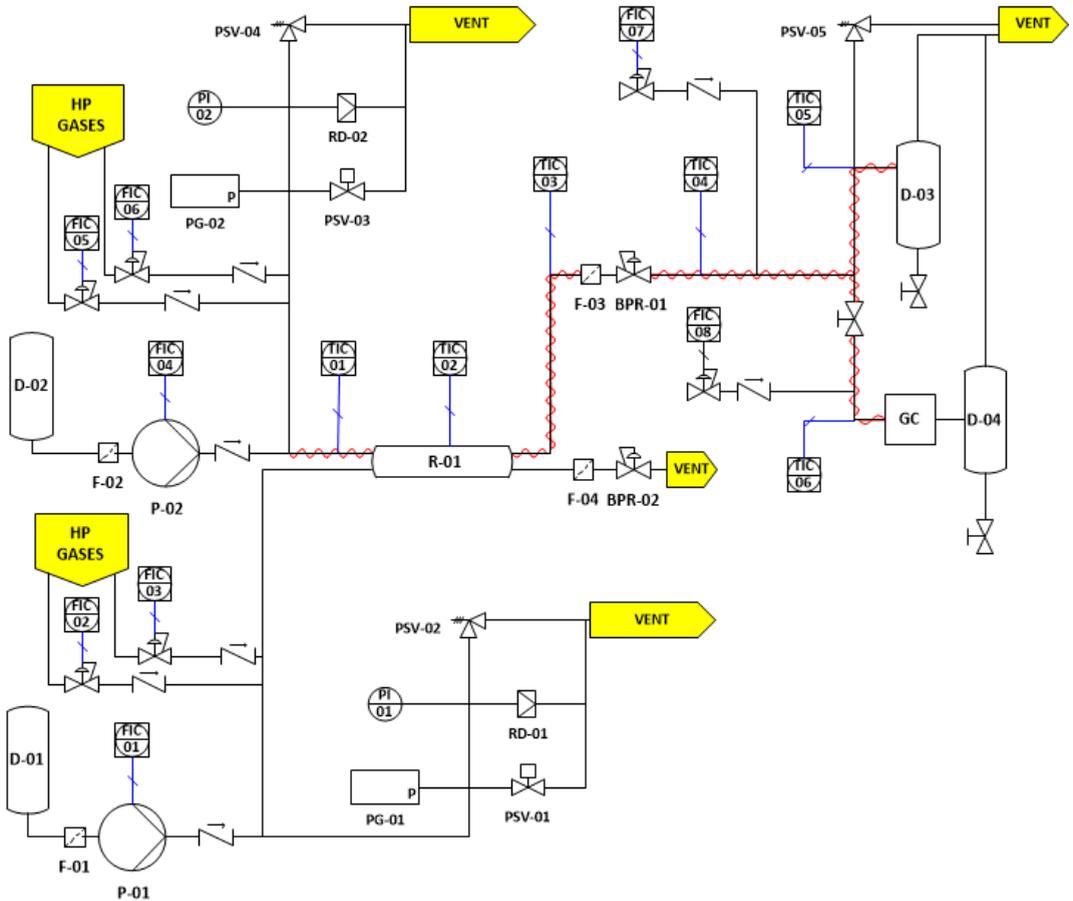


Figura 8.4. Diagrama de instrumentación y proceso del sistema de reactor de membrana de alta presión.

### 8.4.2 Reactor de membrana de alta presión

Para poder llevar a cabo las reacciones planteadas en condiciones de alta temperatura y presión, fue necesario plantear un diseño específico, con una selección de materiales y componentes adecuada para la operación en las condiciones indicadas:

- Temperaturas en el rango 700 – 750°C, con picos de 800°C.
- Presiones hasta 300 bar
- Fluidos:
  - Gas de síntesis e hidrocarburos ligeros (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>)
  - Aire / O<sub>2</sub> enriquecido / O<sub>2</sub> puro
  - Agua en condiciones subcríticas o supercríticas. Esta corriente acuosa podría contener una cantidad relativamente baja (<10%p.) de biomasa
- Operación en continuo durante periodos prolongados de > 200 h.
- **Concepto del diseño:**

La Figura 8.5 muestra el diseño del reactor de membrana de alta presión, que consta principalmente de un cuerpo cilíndrico de una superaleación *INCONEL 625* que sirve de cámara de reacción, distribuyendo gases a una presión de hasta 300 bar y alojando una membrana tubular conectada eléctricamente tanto por su interior como por su exterior, mediante unos contactos de Cu. Se seleccionó *INCONEL 625* como material para el cuerpo del reactor debido a sus propiedades de resistencia química y mecánica en condiciones de altas temperaturas y presiones. El cuerpo del reactor va soldado a dos uniones VCA de acero SS 316. A su vez, estas uniones VCA quedan unidas mediante un tramo de tubo de ¾" a dos uniones, una de tipo T y una de tipo cruz. Estas uniones, al estar alejadas de la cámara de reacción se verán expuestas a temperaturas inferiores a los 400 °C, de este modo no se tienen las mismas exigencias que con el cuerpo de reactor y se pudo seleccionar el SS 316 como material de trabajo. Respecto, a la unión de tipo cruz, esta se utiliza como entrada de la cámara externa de reacción, quedando

conectada a ella la entrada de alimentación de esta cámara, el contacto eléctrico, y la toma de termopar para el registro de la temperatura. La unión tipo T sirve para la salida de los productos de la cámara externa, y también es la que sirve para el cierre del *riser*, que delimita la cámara interna del reactor. Para evitar cualquier derivación eléctrica hacia el cuerpo del reactor, se dispone de un cilindro de cuarzo en el interior del mismo sobre la zona del bobinado de Cu en la membrana (Figura 8.6).

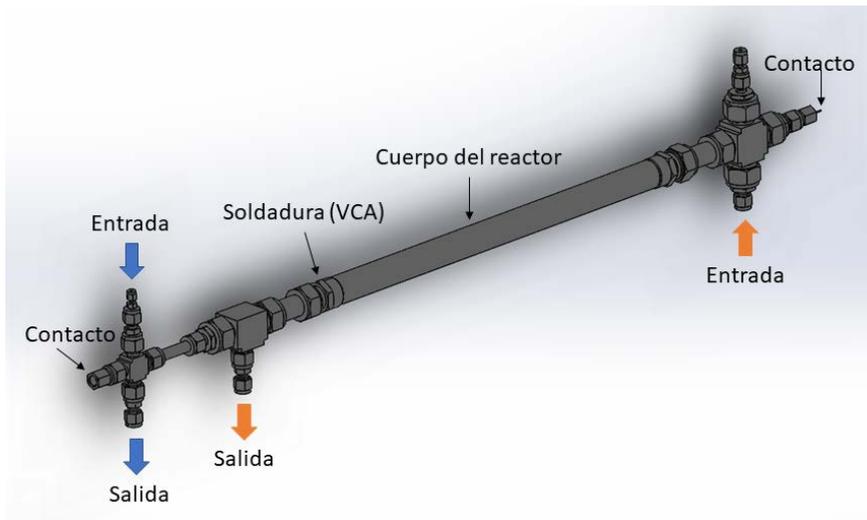


Figura 8.5. Vista isométrica del montaje de reactor de membrana de alta presión.

La Figura 8.6 muestra el detalle de la sección interior del reactor. En la imagen se puede observar como la membrana tubular se conecta a un cilindro de acero (*Riser*) que sirve tanto de medio de conexión a las conducciones de distribución de gas, como de sujeción de las mismas. Para la alimentación de gas en la cámara interior de la membrana, se utiliza un tubo *multibore* (tubo de alúmina densa con 2/4 orificios) que también se usa para la conexión eléctrica interna (con dos cables de Cu). La alimentación de gas se realiza mediante un tubo de 1/16" pasante a través del *multibore*, que desemboca en la zona final de la membrana. Desde ahí, el flujo de gas en el interior de la membrana circula hacia la salida por los espacios vacíos en el interior del *multibore* y del *riser* (ver Figura 8.7). Para este tubo se

seleccionó la alúmina debido a las necesidades de aislamiento eléctrico entre las distintas conexiones de Cu y del tubo de alimentación, así como para evitar el contacto eléctrico con el cuerpo del reactor a través del raiser metálico, lo que supondría un riesgo eléctrico por derivación.

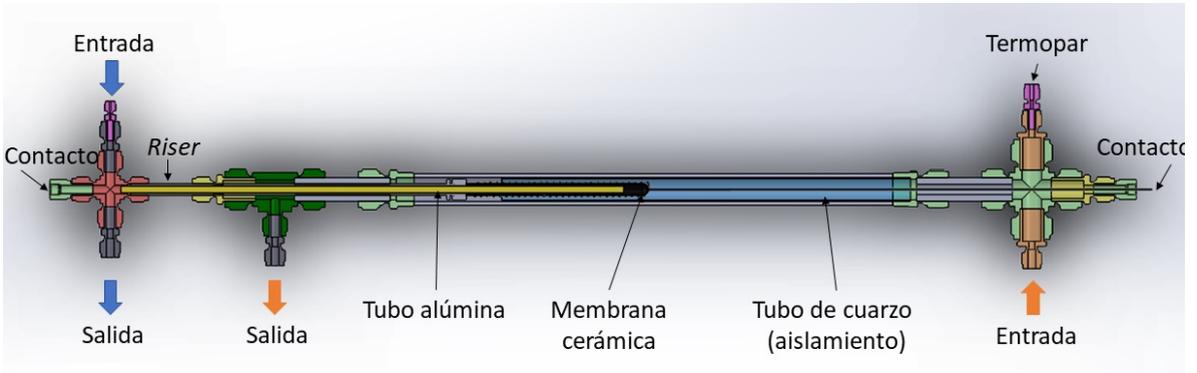


Figura 8.6. Vista de sección del montaje de reactor de membrana de alta presión.

La distribución de gases por las dos cámaras de reacción se hace según las indicaciones de flujo de la Figura 8.7. Para compartimentar ambas cámaras y evitar el mezclamiento de corrientes, se sellan los distintos elementos mediante *fittings* de férulas metálicas de SS 316.

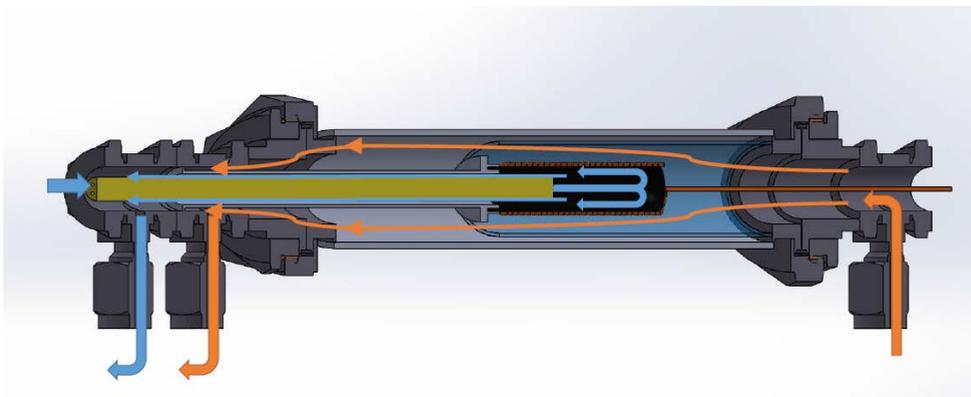


Figura 8.7. Indicación de flujos en las distintas cámaras del reactor de membrana de alta presión (simplificado).

La conexión eléctrica del interior y el exterior de la membrana permite la utilización de membranas de materiales con conductividad protónica pura, que requieren de

la aplicación de una diferencia de potencial para realizar la separación selectiva de hidrógeno. Para la conexión eléctrica, se hacen pasar cables de cobre de contacto mediante dos elementos de tipo *feed-through* que permiten el correcto sellado de los cables pasantes, garantizando la estanqueidad, y el aislamiento eléctrico, evitando el contacto directo entre el cable y el cuerpo metálico de la pieza. Estas piezas garantizan el sellado a presión, pero tienen una temperatura máxima de operación de aproximadamente 220°C, al utilizar un material elastómero como elemento de sellado. Por ello, las zonas de conexión de gases, termopares y cables se habrán de mantener siempre con temperaturas controladas por debajo de este valor.

### **8.4.3 Sistemas de análisis químico y electroquímico**

La unidad de reactor de membrana de alta presión se equipó con varios dispositivos que permitirían el análisis cualitativo y cuantitativo de los gases producidos, así como la realización de medidas electroquímicas sobre el sistema:

- El análisis de los gases se realizaría mediante un cromatógrafo de gases, descrito en detalle en la sección 8.3.4.
- Fuente de alimentación con capacidad de proveer corrientes de 40 A / 40 V (640 W)
- Un potencióstato / galvanostato (Autolab PGSTAT204) para la caracterización electroquímica de los materiales, equipado con un módulo que permite la realización de medidas de impedancia.

## **8.5 Puesta a punto de la unidad RMAP**

### **8.5.1 Ensayos preliminares**

Para la prueba de la funcionalidad del equipo, se procedió al montaje del equipo utilizándose un tubo de alúmina densa sellado en uno de sus extremos, que actuaría simulando una membrana, pudiendo comprobar el correcto sellado entre las dos cámaras internas. La Figura 8.8 muestra el montaje del reactor de membrana de alta presión instalado en el sistema.



Figura 8.8. Detalle del montaje del reactor de membrana de alta presión dentro del sistema de reacción de alta presión.

Tras el diseño, construcción y ensamblaje del sistema de reactor de membrana de alta presión, se comenzó con la verificación del funcionamiento del sistema y la puesta a punto de los dispositivos que lo componen. Estas pruebas se hicieron con el montaje del reactor de membrana utilizando la membrana de alúmina densa, que serviría para separar las dos cámaras de reacción y así simular las condiciones de operación del reactor.

Para la puesta a punto tras el ensamblaje del sistema, se hicieron pruebas para comprobar el buen funcionamiento de los distintos componentes, incluyendo:

- Calibrado de caudalímetros – controladores de gases: los caudalímetros de alimentación de gases a presión (FIC-02, FIC-03, FIC-05 y FIC-06) se calibraron con los gases a utilizar,  $N_2$  e  $H_2$ . El calibrado comprende la realización de un ajuste entre la señal de voltaje que se le manda al caudalímetro y el caudal de gas.
- Calibrado de las bombas de alimentación de líquido. Las bombas de alimentación FIC-01 y FIC-04 se calibraron mediante un ajuste que permite relacionar el caudal fijado como valor de consigna y el caudal real bombeado.
- Calibración de los sensores electrónicos de presión PI-01 y PI-02
- Comprobación del funcionamiento de válvulas antirretorno

- Comprobación de la correcta actuación de las válvulas neumáticas de alivio PSV-01 y PSV-03
- Tarado de la presión de actuación de las válvulas mecánicas de alivio PSV-02 y PSV-04
- Comprobación de funcionamiento de los sistemas de precalentamiento y traceado de tuberías. Los elementos calefactores TIC-01, 03, 04, 05, 06 se probaron a una temperatura de 180°C.
- Comprobación de funcionamiento del horno del reactor (TIC-02): se probó el correcto control de la temperatura del horno, fijando un calentamiento desde 25 hasta 750°C, con una rampa de 2°C/min, manteniéndose después una temperatura constante de 750°C. La Figura 8.9 muestra la estabilidad y correcto ajuste de la temperatura.

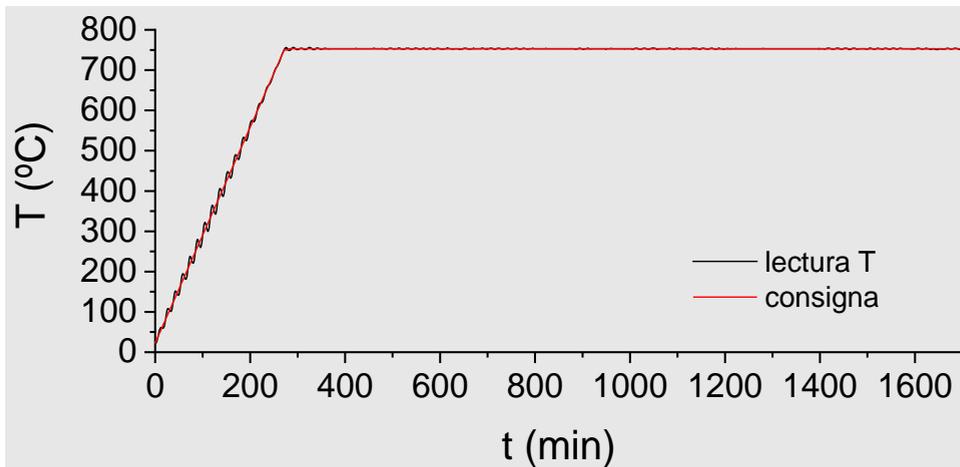


Figura 8.9. Prueba de control y estabilidad de temperatura del horno del reactor en el sistema del reactor de membrana de alta presión.

- Estanqueidad y regulación de la presión: para comprobar el correcto funcionamiento de las válvulas reguladoras de presión BPR-01 y 02, el reactor se presurizó utilizando  $\text{N}_2$ . En primer lugar, se aumentó la presión hasta 40 bar g, tras lo que se mantuvo constante y se comprobó la ausencia de fugas en el reactor. El mismo procedimiento se repitió tras aumentar la presión hasta 140 bar g. La Figura 8.10 muestra los registros

de la presión en ambas cámaras durante esta prueba, donde se comprobó la estanqueidad de la instalación, y se controló la presión en ambas cámaras, siendo la presión diferencial siempre inferior a 1 bar.

- Alimentación y presurización de hidrógeno y agua: en el sistema de reacción de membrana de alta presión, se requiere de la utilización de una corriente de hidrógeno y agua. Para evaluar la correcta presurización del sistema con estos componentes, así como la capacidad de vaporizar y condensar la corriente mediante los sistemas auxiliares, se alimentaron mezclas de 90% H<sub>2</sub> / 10% H<sub>2</sub>O, con caudales de 100 y 120 NmL/min a las cámaras interna y externa, respectivamente. Tras la prueba a 150 bar g, la presión se redujo escalonadamente a 140, 120, 100, 80 y 60 bar g, demostrándose la capacidad de regulación de la presión de manera rápida y estable. La Figura 8.11 muestra el resultado de esta prueba, en la que se alcanzó una presión de hasta 150 bar g. Las fluctuaciones observadas en la presión se debieron a la condensación de agua en la zona de alta presión cercana a las BPR, donde no se podría operar por encima de la temperatura de saturación del agua a estas condiciones (342 °C aproximadamente, DDBST [26]), estando limitada la temperatura de operación en esta zona a 200°C.

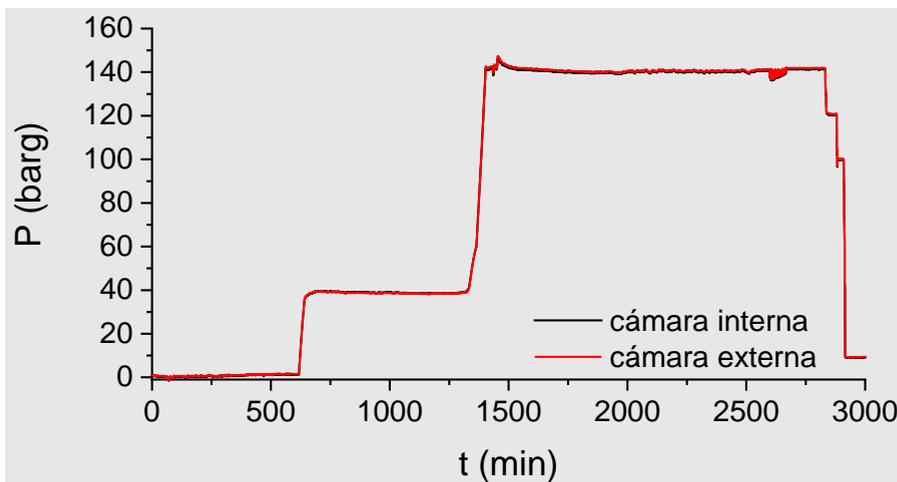


Figura 8.10. Prueba de regulación de la presión en N<sub>2</sub> y pruebas de estanqueidad del reactor

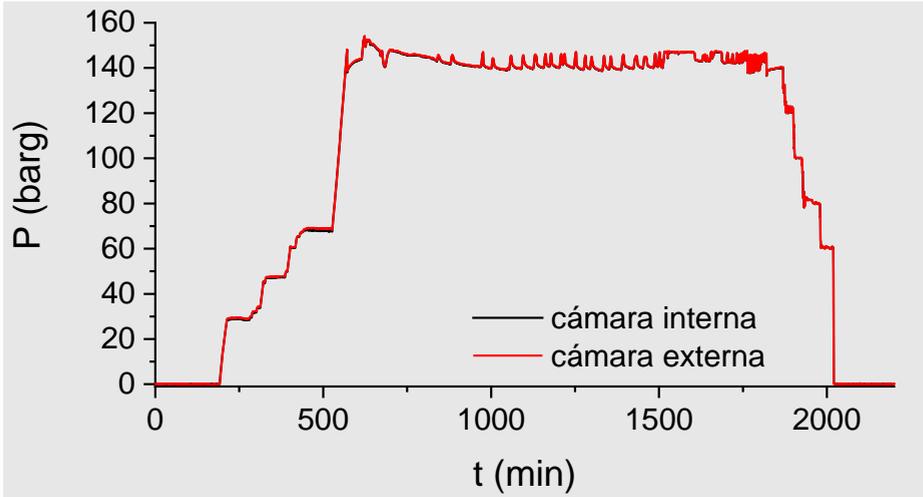


Figura 8.11. Prueba de presurización utilizando una alimentación de 90%  $H_2$  / 10%  $H_2O$ .

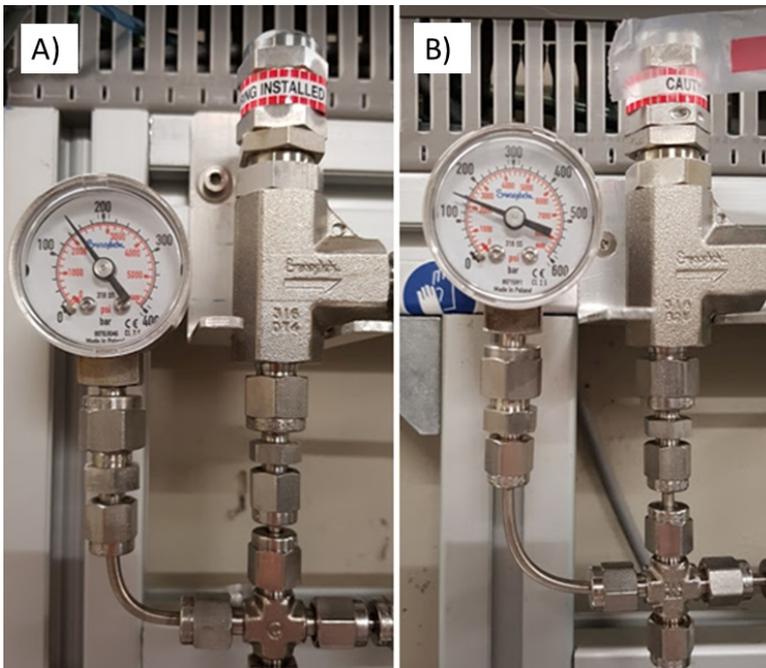


Figura 8.12. Manómetros de las cámaras interna y externa del reactor de membrana de alta presión durante las pruebas a 150 bar g.

## 8.6 Resumen

En este capítulo se diseñó y construyó un sistema de reacción para la realización de procesos a alta presión, consiguiéndose un sistema con una alta versatilidad de aplicaciones. El sistema se puede utilizar para la investigación de procesos a alta presión para la producción de hidrógeno.

De este modo, el sistema se puede utilizar para realizar estudios en campos de aplicación muy distintos: un reactor de lecho fijo, para el que se propone su aplicación en reacciones de gasificación en medio de agua supercrítica, y un reactor para la utilización de membranas cerámicas de separación de gases a alta presión. El diseño de materiales y piezas estaría capacitado para su operación a presiones de hasta 300 bar g, permitiendo la operación del reactor hasta 750°C.

El sistema contaría con todos los sistemas auxiliares para la alimentación de gases y líquidos a presión, sistemas de seguridad para el alivio de la presión, y sistemas de análisis para el análisis cualitativo y cuantitativo de los gases producidos, así como la realización de medidas en procesos electroquímicos.

El sistema se probó con éxito para el sistema de reactor de membrana de alta presión, verificando su puesta a punto alcanzando una presión de hasta 150 bar g en ambas cámaras del reactor a temperaturas de hasta 750 °C y en atmósferas representativas de la operación durante los procesos de reformado. De este modo, se diseñó y se construyó un sistema totalmente preparado para la caracterización de membranas cerámicas y su aplicación en reacciones de producción de hidrógeno a alta presión.

## 8.7 Referencias

- [1] V. Subramani, C. Song, Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming, in: *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008: pp. 65–106. <https://doi.org/10.1039/b602364a>.
- [2] S. Cavallaro, S. Freni, Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 465–469. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00107-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00107-7).
- [3] A. Kruse, N. Dahmen, Water - A magic solvent for biomass conversion, *J. Supercrit. Fluids*. 96 (2015) 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.038>.
- [4] J.A. Onwudili, A.R. Lea-Langton, A.B. Ross, P.T. Williams, Catalytic hydrothermal gasification of algae for hydrogen production: Composition of reaction products and potential for nutrient recycling, *Bioresour. Technol.* 127 (2013) 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.020>.
- [5] S. Nanda, J. Isen, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water, *Energy Convers. Manag.* 110 (2016) 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.060>.
- [6] C. Wang, L. Li, Y. Chen, Z. Ge, H. Jin, Supercritical water gasification of wheat straw: Composition of reaction products and kinetic study, *Energy*. 227 (2021) 120449. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120449>.
- [7] S. Guo, L. Guo, C. Cao, J. Yin, Y. Lu, X. Zhang, Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 5559–5568. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.135>.
- [8] S.N. Reddy, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 6912–6926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>.
- [9] A.S. Augustine, Y.H. Ma, N.K. Kazantzis, High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water-gas shift reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 5350–5360. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.172>.
- [10] H. Malerød-Fjeld, D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martínez, D. Beeaff, S.H. Morejudo, P.K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J.M. Serra, C. Kjølhseth, Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss, *Nat. Energy*. 2 (2017) 923–931. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0029-4>.
- [11] S. Heidenreich, M. Müller, P.U. Foscolo, New and Improved Gasification Concepts, in: *Adv. Biomass Gasif.*, Elsevier, 2016: pp. 98–114. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804296-0.00006-3>.
- [12] M.A. Quader, S. Ahmed, Bioenergy with carbon capture and storage (BECCS): Future prospects of carbon-negative technologies, in: *Clean Energy Sustain. Dev. Comp. Contrasts New Approaches*, Elsevier Inc., 2017: pp. 91–140. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805423-9.00004-1>.
- [13] W.A. Meulenbergh, F. Schulze-Küppers, W. Deibert, T. Van Gestel, S. Baumann, Ceramic Membranes: Materials – Components – Potential Applications, *ChemBioEng Rev.* 6 (2019) 198–208. <https://doi.org/10.1002/cben.201900022>.
- [14] J. Zhang, S. Wang, Y. Li, J. Lu, S. Chen, X. Luo, Supercritical water oxidation

- treatment of textile sludge, *Environ. Technol.* 38 (2017) 1949–1960. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1242655>.
- [15] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, E.J. Martínez de la Ossa, Supercritical Water Oxidation for Wastewater Destruction with Energy Recovery, in: *Supercrit. Fluid Technol. Energy Environ. Appl.*, Elsevier B.V., 2014: pp. 181–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62696-7.00009-5>.
- [16] J. Li, S. Wang, Y. Li, Z. Jiang, T. Xu, Y. Zhang, Supercritical water oxidation and process enhancement of nitrogen-containing organics and ammonia, *Water Res.* 185 (2020) 116222. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116222>.
- [17] J. Yang, S. Wang, Y. Li, Y. Zhang, D. Xu, Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge, *J. Environ. Manage.* 233 (2019) 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.142>.
- [18] D. Zou, Y. Chi, J. Dong, C. Fu, F. Wang, M. Ni, Supercritical water oxidation of tannery sludge: Stabilization of chromium and destruction of organics, *Chemosphere.* 93 (2013) 1413–1418. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.009>.
- [19] F.R. Xiu, Y. Qi, F.S. Zhang, Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process, *Waste Manag.* 33 (2013) 1251–1257. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.023>.
- [20] M. Čolnik, P. Kotnik, Ž. Knez, M. Škerget, Hydrothermal decomposition of polyethylene waste to hydrocarbons rich oil, *J. Supercrit. Fluids.* 169 (2021) 105136. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105136>.
- [21] M. Čolnik, Ž. Knez, M. Škerget, Sub- and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste, *Chem. Eng. Sci.* 233 (2021) 116389. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116389>.
- [22] M. Goto, Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2009) 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.011>.
- [23] E. Vøllestad, R. Strandbakke, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, M.L. Fontaine, D. Beeaff, D.R. Clark, J.M. Serra, T. Norby, Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers, *Nat. Mater.* 18 (2019) 752–759. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0388-2>.
- [24] M. Henke, C. Willich, J. Kallo, K.A. Friedrich, Theoretical study on pressurized operation of solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 12434–12439. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.185>.
- [25] Q. Cacciuttolo, J. Vulliet, V. Lair, M. Cassir, A. Ringuedé, Effect of pressure on high temperature steam electrolysis: Model and experimental tests, in: *Int. J. Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, 2015: pp. 11378–11384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.034>.
- [26] DDBST gmbh, Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Water), (n.d.). <http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe> (accessed April 22, 2021).

## 9. Conclusiones generales

En esta tesis se han desarrollado tres principales líneas de trabajo enfocadas a la producción de hidrógeno a presión y el desarrollo de procesos afines mediante las metodologías de intensificación de procesos. En el estudio de las reacciones de ATR de etanol, los trabajos realizados aportan resultados sobre una variedad de catalizadores para el proceso de ATR de bioetanol en condiciones reales de proceso, empleándose un modo de reacción autotérmico real, en el que la temperatura no se controla de manera externa, sino que viene marcada por las condiciones de operación y el catalizador empleado, en un reactor de tipo adiabático y a presión de entre 20 – 28 bar g, mientras que la mayoría del resto de trabajos existentes sobre el ATR realizados en condiciones de operación no realistas, por lo que los resultados han de probarse en condiciones reales. En este trabajo, el desarrollo de los catalizadores basados en Co ha dado resultados prometedores para su implementación en una unidad real de ATR de bioetanol, operando en el rango de temperatura de 700°C, con un rendimiento de hasta 3.1 mol H<sub>2</sub> / mol etanol y de un modo estable, sin observarse su desactivación tras más de 200 horas en reacción.

Sobre la aplicación de materiales OTM en distintas reacciones empleando reactores de membrana, se han producido resultados de un gran valor, pues se ha conferido a las membranas de BSCF de una resistencia química en presencia de CO<sub>2</sub> mediante la aplicación de distintas capas protectoras de CTO y CTO/CMO, lo cual permitirá la utilización de este material en entornos más agresivos en los que presenta inestabilidad química.

Las principales conclusiones para cada una de estas líneas de trabajo se detallan a continuación:

## 9.1 Desarrollo y optimización de catalizadores para la producción de hidrógeno en la reacción de reformado autotérmico de etanol

*Nota del autor: El contenido de este apartado ha sido limitado debido a su carácter confidencial. La protección de este contenido se ha llevado a cabo de acuerdo a lo establecido por el Real Decreto 99/2011 y la Normativa de los estudios de doctorado en la Universitat Politècnica de València, que regula la limitación de la difusión pública de la tesis para los trabajos realizados bajo acuerdos de confidencialidad. El carácter confidencial de esta tesis doctoral fue aprobado por la Comisión Permanente de Dirección de la Escuela de Doctorado a fecha de 28 de abril de 2021. Los acuerdos de confidencialidad concernientes a este trabajo se encuentran registrados por el Servicio de Gestión de la I+D+i (SGI) de la Universitat Politècnica de València bajo las claves específicas 20170537 y 20190429.*

## 9.2 Estudio de membranas de permeación de oxígeno para su aplicación en distintos procesos de interés y su uso en reactores de membrana.

- 9.2.1. La permeación de oxígeno de la membrana de BSCF disminuyó en presencia de vapor de agua, recuperándose solo parcialmente al retirarse el vapor de agua. La utilización de una corriente de etanol/agua dio lugar a la rotura de la membrana. No se observó la formación de fases secundarias en esta membrana tras estas pruebas.
- 9.2.2. El recubrimiento de membranas capilares de BSCF con capas porosas mediante la técnica de *dip-coating* produjo una capa homogénea al aplicarse BSCF. Al aplicarse CTO y CTO-CMO, no se consiguió una homogeneidad suficiente, quedando pendiente la mejora del proceso de aplicación de estas capas.
- 9.2.3. La aplicación de capas porosas aumentó la permeación de oxígeno respecto a la membrana sin capa debido al aumento de área superficial, que favorece las reacciones superficiales y la difusión del gas producido en la cámara de permeado.
- 9.2.4. La máxima permeación de oxígeno usando Ar como gas de arrastre tuvo los siguientes valores: BSCF-CTO-CMO ( $3.6 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) > BSCF-BSCF

$(3.5 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}) > \text{BSCF-CTO} (3 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}) > \text{BSCF-blanco} (2.4 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$

- 9.2.5.** La utilización del compuesto CTO-CMO mejoró la permeación respecto al uso de CTO, aumentando la permeación en el orden de un 20%, debido al aporte de una mayor conductividad electrónica al añadir CMO.
- 9.2.6.** La aplicación de capas porosas también mejoró la actividad catalítica de estas membranas en las reacciones en presencia de  $\text{CH}_4$ , sumándose los efectos del aumento de área superficial con el aporte de actividad catalítica de los materiales de las capas. La conversión de  $\text{CH}_4$  para las membranas tuvo los siguientes valores en las condiciones más favorables (T:  $900^\circ\text{C}$ , Caudal de alimentación:  $50 \text{ NmL}/\text{min}$ ): BSCF-CTO/CMO (100%) $\approx$  BSCF-CTO (100%)  $>$  BSCF-BSCF (75%)  $>$  BSCF-blanco (49%)
- 9.2.7.** El principal producto producido en las reacciones con  $\text{CH}_4$  fue  $\text{CO}_2$ , indicando la preminencia de las reacciones de combustión frente a las reacciones de oxidación parcial o acoplamiento catalítico de metano. Esto se observó especialmente para las membranas recubiertas con CTO y CTO-CMO, pues el CTO resultaría un buen catalizador de combustión, con una selectividad a  $\text{CO}_2$  entre 90-100%. Las membranas BSCF-BSCF y BSCF-CTO mostraron selectividades algo superiores hacia  $\text{C}_2$ , en el rango de 5-25%, aunque el rendimiento a estos productos fue bajo debido a la baja conversión con estas dos membranas.
- 9.2.8.** El análisis *post-mortem* de las membranas empleadas en reacción con  $\text{CH}_4$  demostró los efectos protectores de las capas porosas de CTO y CTO-CMO. Para las membranas recubiertas con estas capas, no se observó la degradación de la estructura, mientras que para las membranas BSCF-BSCF y BSCF-blanco sí se observó.
- 9.2.9.** La resistencia observada en las membranas BSCF-CTO y BSCF-CTO/CMO en procesos en presencia de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  abriría la posibilidad de usar estos materiales en ambientes en los que el BSCF no podría usarse, al ser inestable.

**9.2.10.** La utilización de membranas capilares de BSCF en el sistema de reacción de ATR requeriría una optimización del diseño del reactor, reduciendo la diferencia de dimensiones entre la membrana capilar y el reactor, ya que la membrana ocupó un volumen pequeño del reactor, quedando un importante volumen muerto entre la membrana y la pared del reactor.

### **9.3 Diseño y construcción de sistemas de reacción para la operación en condiciones de alta presión en procesos de producción de hidrógeno**

- 9.3.1.** Se diseñó y construyó un sistema de reacción para la investigación de procesos a alta presión para la producción de hidrógeno.
- 9.3.2.** El diseño de materiales y piezas permitiría la operación a presiones de hasta 300 bar g, alcanzando temperaturas de hasta 750°C en el reactor.
- 9.3.3.** El sistema incluye un reactor de lecho fijo, para el que se propone su aplicación en reacciones de gasificación en medio de agua supercrítica,
- 9.3.4.** El sistema también incluye un reactor para la utilización de membranas cerámicas de separación de gases a alta presión.
- 9.3.5.** El sistema contaría con todos los sistemas auxiliares para la alimentación de gases y líquidos a presión, sistemas de seguridad para el alivio de la presión, y sistemas de análisis para el análisis cualitativo y cuantitativo de los gases producidos, así como la realización de medidas en procesos electroquímicos.
- 9.3.6.** El sistema se probó con éxito para el sistema de reactor de membrana de alta presión, alcanzando una presión de hasta 150 bar g en ambas cámaras del reactor.

## 10. Reconocimientos

Los trabajos de los capítulos 5 y 6 se han desarrollado en el marco de un contrato entre la compañía y el Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV – CSIC) para la evaluación de catalizadores en el proceso de reformado autotérmico de etanol. El trabajo experimental se llevó a cabo en el ITQ. El avance de los trabajos a partir de los resultados de la evaluación inicial para la optimización de la formulación de los catalizadores de Co y la elección de los parámetros óptimos de operación se llevó a cabo de manera coordinada entre las dos partes, siendo D. Javier Llabrés, , y el Prof. José Manuel Serra y el Dr. Julio García (directores de esta tesis) los principales involucrados en la dirección del proyecto. La propiedad de los resultados y la tecnología le corresponde a la compañía.

El diseño del reactor de membrana de alta presión detallado en el capítulo 8 se realizó en colaboración con el Instituto Tecnológico AIDIMME, que asesoró en la elección de materiales y piezas certificados con resistencia para la operación en las condiciones de diseño y en el diseño del ensamblaje para permitir la operación funcional del reactor, que ha de permitir su cierre y apertura en numerosas ocasiones y la inserción de los distintos elementos de las partes internas del reactor.

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a las ayudas para contratos predoctorales FPI, BES-2015-073984.

# 11. Contribuciones científicas

## 11.1 Participaciones en congresos

A. Represa, J. Llabres, J. García, J.M. Serra, U. López. *High pressure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol*. 4<sup>th</sup> International Symposium on the Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry. Bilbao, (Spain) 2018.

A. Represa, J. Llabres, J. García, J.M. Serra, U. López. *Catalytic membrane reactors for hydrogen production via autothermal reforming reactions*. 16th Network Young Membrains Conference (NYM 2018). Valencia, (Spain) 2018

A. Represa, J. García, J.M. Serra. *Catalytic membrane reactors based in oxygen membrane reactors for chemicals production and oxyfuel applications*. III Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Valencia, (Spain) 2018

J. García, M. Laqdiem, A. Represa, M. Balaguer, J.M.Serra. *Ceramic membranes for O<sub>2</sub> production and their applications in catalytic industrial processes*. XXXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ 2019). Donostia-San Sebastian, (Spain)

M. Laqdiem, J. García, A. Represa, L. Navarrete, J.M. Serra. *Role of ionic/electronic phase ratio on Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>; dual-phase catalytic layers for chemical reactions*. 12th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2020) Online.

## 12. Listado de abreviaturas

| Abreviatura | Descripción   |
|-------------|---|
| ATR         | Reacción de reformado autotérmico ( <i>autothermal reforming</i> )                      |
| BSCF        | $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$       |
| BZCY        | $\text{BaZr}_x\text{Ce}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{O}_3$                                    |
| CCS         | Captura y almacenamiento de carbono ( <i>carbon capture and storage</i> )               |
| CMO         | $\text{MnCo}_2\text{O}_4$   |
| CTO         | $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$                                     |
| MIEC        | Conductividad mixta iónica y electrónica ( <i>mixed ionic electronic conductivity</i> ) |
| OTM         | Membranas de transporte de oxígeno ( <i>oxygen transport membranes</i> )                |
| PMR         | Reformador de membrana protónica ( <i>protonic membrane reformer</i> )                  |
| POX         | Reacción de oxidación parcial ( <i>partial oxidation</i> )                              |
| S/C         | Relación molar vapor carbono  |
| SR          | Reacción de reformado con vapor ( <i>steam reforming</i> )                              |
| BPR         | Elemento de regulación de contrapresión ( <i>backpressure regulator</i> )               |
| O/C         | Relación molar oxígeno / carbono  |
| WHSV        | Velocidad espacial másica ( <i>weight hourly space velocity</i> )                       |
| SCWG        | Gasificación en agua supercrítica ( <i>supercritical water gasification</i> )           |
| WGS         | Reacción de <i>water gas shift</i>  |

## 13. Listados de figuras y tablas

### 13.1 Listado de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1. Distribución de la demanda total de hidrógeno en la Unión Europea según su aplicación, en 2018. ....  | 11 |
| Figura 2.2. Demanda total de hidrógeno a nivel mundial desde 1975.....  | 11 |
| Figura 2.3. Esquema de funcionamiento de una unidad de pila de combustible. 13  |    |
| Figura 2.4. Capacidad de generación de hidrógeno según la procedencia de los recursos. ....   | 15 |
| Figura 2.5. Producción mundial de bioetanol, años 2015 - 2019. ....   | 17 |
| Figura 2.6. Red de reacciones para el reformado con vapor de etanol. ....   | 23 |
| Figura 2.7. Red de reacciones para la oxidación parcial de etanol. ....   | 25 |
| Figura 2.8. Intensificación de procesos y sus componentes.].....  | 30 |
| Figura 2.9. Etapas del mecanismo de transporte de oxígeno en materiales MIEC. ....  | 32 |
| Figura 2.10. Materiales empleados en OTM. ....  | 34 |
| Figura 2.11. Estrategias para la integración de procesos de CCS en centrales térmicas de generación de energía. ....  | 39 |
| Figura 2.12. Integración de reacciones de descomposición de H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O o CO <sub>2</sub> , y reacciones oxidativas de hidrocarburos en reactores de membrana con OTM... | 42 |
| Figura 2.13. Presiones de operación en procesos de alta presión actuales.....   | 43 |
| Figura 2.14. Esquema del reformador de membrana protónica.....  | 49 |
| Figura 4.1. Proceso de fabricación de los catalizadores basados en Co/MO para ATR de etanol. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD).....  | 66 |
| Figura 4.2. Detalle del recubrimiento de oro fuera de la longitud efectiva de una membrana de BSCF para su utilización en el reactor de ATR.....  | 69 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.3. Esquema del sistema de SEM. Adaptado de [6].....  | 71  |
| Figura 4.4. Condición de Bragg para la difracción de rayos X en materiales cristalinos. Imagen adaptada de [8].....   | 73  |
| Figura 4.5. Montaje experimental para las reacciones de ATR etanol. ....  | 76  |
| Figura 4.6. Diagrama de proceso e instrumentación del sistema de reacción de ATR.....   | 78  |
| Figura 4.7. Fotografía del sistema empleado para la utilización de membranas de oxígeno en el reactor de ATR.....   | 82  |
| Figura 4.8. Esquema de la adaptación del reactor de ATR para la utilización de membranas de permeación de oxígeno. ....                                       | 82  |
| Figura 4.9. Detalle de la circulación de gases en las distintas cámaras del reactor. ....   | 83  |
| Figura 4.10. Esquema del reactor PH2. ....  | 85  |
| Figura 4.11. Esquema simplificado del sistema de reactor empleado para la medida de membranas tubulares en la unidad PH2. Adaptado de [12].....               | 86  |
| Figura 4.12. Detalle de la sección interna del reactor empleado para las medidas de membranas tubulares en la unidad PH2. ....                                | 87  |
| Figura 5.1. Red de reacción de ATR de etanol. Adaptada de [5] .....   | 93  |
| Figura 5.2. Plano de ensamblaje del reactor ATR. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD) .....   | 96  |
| Figura 5.3. Concepto de diseño del distribuidor de oxígeno. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD) .....  | 98  |
| Figura 5.4. Evolución típica de las temperaturas en el lecho durante el arranque de las reacciones de reformado autotérmico de etanol. ....                   | 100 |
| Figura 5.5. Modelado de la reacción de reformado autotérmico de etanol. Efecto de las pérdidas de calor en el reactor sobre A) la temperatura alcanzada en el |     |

|  |     |
|--|-----|
| reactor y el rendimiento a hidrógeno y B) la composición del gas producido en base seca. ....  | 102 |
| Figura 5.6. Imágenes de la evolución del aislamiento empleado en el reactor de reformado autotérmico a lo largo de las distintas pruebas.....                        | 103 |
| Figura 5.7. Detalle del interior de la coquilla de aislamiento térmico del reactor de reformado autotérmico de etanol. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD)              | 104 |
| Figura 5.8. Aislamiento antes (A) y después (B) de los cambios relatados.....  | 104 |
| Figura 7.1. Fotografías de los capilares de BSCF empleados. La imagen inferior muestra en detalle la parte del sellado en uno de los extremos de los capilares. .... | 121 |
| Figura 7.2. Imágenes de SEM de la sección de una membrana de BSCF.....   | 121 |
| Figura 7.3. Esquema de la adaptación del reactor de ATR para la utilización de membranas de permeación de oxígeno. ....  | 122 |
| Figura 7.4. Detalle del recubrimiento de oro fuera de la longitud efectiva de una membrana de BSCF para su utilización en el reactor de ATR.....                     | 122 |
| Figura 7.5. Permeación de oxígeno en el montaje de ATR usando argón en la cámara de arrastre. ....   | 123 |
| Figura 7.6. Efecto de los ciclos de alimentación de argón y vapor sobre la permeación de oxígeno de la membrana capilar de BSFC a 785°C.....                         | 124 |
| Figura 7.7. Espectros de DRX de la membrana de BSCF antes y después de la prueba.....  | 127 |
| Figura 7.8. Detalle de una membrana de BSCF-BSCF tras la aplicación de la capa porosa mediante “dip-coating” y su tratamiento a 950°C. ....                          | 130 |
| Figura 7.9. Espectro de difracción de rayos X para el compuesto CTO/CMO tras su preparación. ....  | 131 |
| Figura 7.10. Espectro de difracción de rayos X para la mezcla de compuestos BSCF y CTO tras su calcinación a 950°C. ....   | 133 |

- Figura 7.11. Espectro de difracción de rayos X para la mezcla de compuestos BSCF y CTO-CMO tras su calcinación a 950°C. .... 134
- Figura 7.12. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-BSCF, con una capa de BSCF aplicada en una pasada de <<dip-coating>>. ... 135
- Figura 7.13. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-BSCF-2, con una capa porosa de BSCF aplicada en dos pasadas de <<dip-coating>>. .... 136
- Figura 7.14. Detalles de los defectos superficiales observados en la capa porosa de BSCF aplicada mediante 2 pasadas de <<dip-coating>>. .... 137
- Figura 7.15. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-CTO, con una capa de CTO aplicada mediante una pasada de <<dip-coating>>. .... 138
- Figura 7.16. Imágenes de SEM de la sección transversal de la membrana BSCF-CTO/CMO, con una capa de CTO/CMO aplicada mediante una pasada de <<dip-coating>>. .... 139
- Figura 7.17. Pruebas de permeación para las membranas tubulares de BSCF con distintas capas aplicadas. Variaciones de caudal de arrastre y temperatura. En la cámara de alimentación, se fijó un caudal de 200 NmL/min de aire sintético. .. 142
- Figura 7.18. Aumento relativo (%) del flujo de oxígeno permeado para las membranas con las capas aplicadas respecto a la membrana BSCF sin recubrimiento. .... 143
- Figura 7.19. Permeación de oxígeno en función de la temperatura para las distintas membranas tubulares de BSCF. .... 145
- Figura 7.20. Esquema de reacción simplificado del modelo propuesto por Stansch et al. .... 148
- Figura 7.21. Comparativa de resultados de conversión de metano para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado. .... 149

- Figura 7.22. Comparativa de resultados de permeación de oxígeno para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado..... 150
- Figura 7.23. Comparativa de resultados de selectividad a dióxido de carbono para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado..... 152
- Figura 7.24. Comparativa de resultados de selectividad a monóxido de carbono para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado..... 152
- Figura 7.25. Comparativa de resultados de selectividad a etano y etileno para las distintas membranas de BSCF recubiertas, en función de la temperatura y para distintos caudales de alimentación de 10% de metano en argón en la cámara de permeado..... 153
- Figura 7.26. Comparativa de resultados de conversión, selectividad y relación  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  en función del caudal de arrastre para las distintas membranas probadas. .... 154
- Figura 7.27. Estudio de variación de la presión parcial de oxígeno en la cámara de permeado para las distintas membranas de BSCF. T:900 °C, Caudal de 200 NmL/min en la cámara de alimentación (variación de  $p\text{O}_2$ ) y de 200 NmL/min de  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  en la cámara de permeación/reacción. .... 157
- Figura 7.28. Evolución del flujo de oxígeno durante las pruebas de reacción con metano y para las condiciones de control de permeación en las condiciones de control para las distintas membranas ensayadas. .... 158
- Figura 7.29. Imágenes de SEM de la membrana de BSCF sin recubrimiento antes de su utilización. .... 159

|   |     |
|---|-----|
| Figura 7.30. Imágenes de SEM de la membrana de BSCF sin recubrimiento tras las pruebas de reacción. A) Sección transversal de la membrana. B) Detalle de la zona superficial. C) Detalle del interior de la membrana..... | 160 |
| Figura 7.31. Espectros de DRX de la membrana BSCF-blanco antes y después de las pruebas de reacción.....  | 161 |
| Figura 7.32. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-BSCF tras las pruebas de reacción. A) sección transversal de la membrana. B y C) detalles de la superficie de la capa porosa y la interfase membrana-capas. ....         | 162 |
| Figura 7.33. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-BSCF, .....  | 163 |
| Figura 7.34. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-CTO tras las pruebas de reacción.. .....   | 164 |
| Figura 7.35. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-CTO tras las pruebas de reacción, detalles sobre la integridad de la membrana.....   | 165 |
| Figura 7.36. Espectros de DRX de la membrana BSCF-CTO antes y después de la prueba de reacción. ....  | 166 |
| Figura 7.37. Imágenes de SEM de la membrana BSCF-CTO/CMO.....   | 167 |
| Figura 7.38. Espectros de DRX de la membrana BSCF-CTO-CMO antes y después de la prueba de reacción. ....  | 168 |
| Figura 8.1. Diagrama de instrumentación y proceso del sistema de reacción de agua supercrítica. ....  | 182 |
| Figura 8.2. Esquema del equipo de análisis de cromatografía de gases. ....  | 186 |
| Figura 8.3. Sistema de reacción de alta presión, con montaje del reactor de membrana de alta presión. ....  | 189 |
| Figura 8.4. Diagrama de instrumentación y proceso del sistema de reactor de membrana de alta presión. ....  | 190 |
| Figura 8.5. Vista isométrica del montaje de reactor de membrana de alta presión. ....   | 192 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 8.6. Vista de sección del montaje de reactor de membrana de alta presión.<br>.....  | 193 |
| Figura 8.7. Indicación de flujos en las distintas cámaras del reactor de membrana de alta presión (simplificado). .....                      | 193 |
| Figura 8.8. Detalle del montaje del reactor de membrana de alta presión dentro del sistema de reacción de alta presión. ....                 | 195 |
| Figura 8.9. Prueba de control y estabilidad de temperatura del horno del reactor en el sistema del reactor de membrana de alta presión. .... | 196 |
| Figura 8.10. Prueba de regulación de la presión en N <sub>2</sub> y pruebas de estanqueidad del reactor .....                                | 197 |
| Figura 8.11. Prueba de presurización utilizando una alimentación de 90% H <sub>2</sub> / 10% H <sub>2</sub> O. ....                          | 198 |
| Figura 8.12. Manómetros de las cámaras interna y externa del reactor de membrana de alta presión durante las pruebas a 150 bar g. ....       | 198 |

## 13.2 Listado de tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 5.1. Catalizadores comerciales evaluados. (PROTEGIDA POR CONFIDENCIALIDAD) .....   | 105 |
| Tabla 6.1. Requisitos generales aplicables y métodos de ensayo del etanol sin desnaturalizar. Norma UNE-EN 15376-2015 [9] .....              | 114 |
| Tabla 7.1. Códigos de referencia para las distintas membranas empleadas durante las pruebas. ....  | 130 |
| Tabla 7.2. Energías de activación aparentes calculadas a partir de JO <sub>2</sub> para las diferentes membranas y condiciones. ....         | 146 |
| Tabla 7.3. Valores de permeación de oxígeno de membranas capilares de BSCF reportados en la literatura consultada. Fuentes: [46,56–63] ..... | 147 |

Tabla 7.4. Comparativa entre flujo de permeación de oxígeno en función de la composición de la corriente de arrastre para los distintos materiales. Temperatura: 900°C, caudal de alimentación: 200 NmL/min de aire, caudal de arrastre: 300 NmL/min. .... 151

Tabla 7.5. Rendimientos de los distintos productos obtenidos para las distintas membranas y distintos caudales de alimentación de 10%CH<sub>4</sub> en la cámara de permeación. T:900°C, Caudal de 200 NmL/min de aire en la cámara de alimentación..... 155

Tabla 7.6. Composición del gas de salida de la cámara de permeación/reacción durante las pruebas de reacción con metano para las distintas membranas probadas..... 158

---

## Agradecimientos

*Llega el momento de cerrar este capítulo, después de unos años de dedicación, deriva y finalmente llegar al destino. Como podía esperarse, el camino ha sido muy distinto al imaginado al inicio del viaje, haciéndolo más dificultoso, al ir un poco a ciegas, pero muy gratificante de recorrer. No habría sido lo mismo sin todas las personas que me han acompañado en esta etapa.*

*En primer lugar, agradezco a mis directores por todo su apoyo y colaboración en la realización de esta tesis. Gracias a José por darme la oportunidad de entrar en el ITQ, por no perderme en este camino algo tortuoso y por integrarme en el grupo, con una gran proyección y conocimiento y una temática muy interesante y necesaria. Gracias también a Julio, sobre todo por el gran apoyo con el tramo final de la escritura, revisiones y todo tipo de gestiones, y por transmitirme tus sabidurías y juliosidades.*

*En este gran grupo de pilas, que no para de crecer, es imposible sentirse solo, y siempre hay alguien a quien pedir ayuda y que resolverá cualquier tipo de dudas. Muchos estaban antes de que yo llegara, como María F. (¡gracias por tus fidegüitos y mil otras colaboraciones!), Cyril, Raquel, Juan E., Sonia E., Laura N., María B., David, Fidel, Nuria, Sara, Mateusz, Juan B. Otros fueron llegando después de mí, Jorge, Marwán (gran apoyo con las membranas de oxígeno), María V., Sonia R. (¡gracias por cuidar del nuevo reactor!), Laura A. Nahum, María S., Colin, Alfonso, Nora, Imanol, Andrés y Aitor. Espero no dejarme a nadie. Ha sido un placer conocerlos a todos y compartir tanto tiempo a vuestro lado. Gracias por toda la ayuda prestada, por las conversaciones científicas y sobre todo por la compañía y la cordialidad en el día a día.*

*Es preciso también reconocer y agradecer el trabajo y colaboración del resto de compañeros del ITQ, especialmente de los equipos de los talleres y los encargados de llevar a cabo diversos tipos de caracterización, así como al servicio de microscopía electrónica de la UPV.*

*Para realizar esta tesis y no perder el equilibrio, también ha sido necesario poder desconectar en ciertos momentos del trabajo de laboratorio. Para ello, muchas han hecho mi estancia en Valencia más agradable, subiéndonos por piedras y riscos, navegando en mil rincones de la terreta y más allá o pedaleando por cualquier rincón imaginable. Menciono a los que hoy se me vienen a la cabeza, como sé que no lo van a leer, supongo que los no mencionados no se darán por aludido. Victor, Alejandro, Mike, Juan, David, Amanda, María, Nils Martina, Jordi, Gema, Joseca, Eva, Carme, Pep,*

## ***Agradecimientos***

---

*Germán y Marta. Algo más lejos están mis amigos de siempre, Alex, Kero, Fran, Ana, Mario y Pablo, la distancia me ha hecho apreciarlos aún más. Alicia, una persona con la que compartirlo todo, cuya compañía me llenó de alegría y vitalidad. Gracias por darme y enseñarme tanto, y por ayudarme a hacerme valer de mi propia fortaleza.*

*A mis grandes inspiradores y mecenas, mis padres Domingo y María Jesús, gracias por el amor incondicional, por haberme apoyado, guiado y soportado en todos los buenos y malos momentos. A mi hermana Eva, eterna compañera de juegos, de bromas, de cancioncillas, de perrerías mutuas, de batallas absurdas y miles de discusiones circulares ¡qué mayores somos ya! Os quiero mucho familia, vuestro apoyo y amor me hace ser una gran persona.*