

La presente Tesis Doctoral trata sobre el desarrollo de membranas cerámicas para la producción de O₂, así como de su uso en distintas aplicaciones industriales (producción de energía, industria química...). Para ello se han considerado distintos tipos de materiales (perovskitas, fluoritas y composites) y distintas arquitecturas de membrana (planas monolíticas, planas soportadas y tubulares). También se ha recurrido a la activación catalítica para optimizar la permeación de las membranas, así como la selectividad/rendimiento en reacciones químicas.

En cuanto a materiales, dentro del grupo de las perovskitas se han considerado dos tipos de materiales: el BSCF (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}) y el LSCF (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}); dentro de las fluoritas el CGO (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}), y como material composite una mezcla de 60% vol. de espinela Fe₂NiO₄ y 40% vol. fluorita (Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ}), denominado como 60NFO-40CTO.

En el capítulo dedicado al BSCF se realizó un estudio sobre la influencia del espesor y el uso de soportes porosos en la permeación de O₂. Se observó una mejora de los flujos de O₂ para las membranas más finas, y también el papel de los soportes porosos, los cuales contribuyen con una resistencia adicional en el proceso de permeación, disminuyendo así la potencial mejora al reducir el espesor. El estudio llevado a cabo permitió también conocer más en profundidad los procesos que afectan a los distintos tipos de membranas, y establecer un modelo de permeación para membranas monolíticas y soportadas. Con ello se estableció una estrategia de optimización de la permeación al considerar la operación bajo las condiciones de caudal, pO₂ y T más adecuadas. Con el fin de mejorar las reacciones superficiales involucradas en la permeación, se recurrió a la activación catalítica mediante la adición de capas porosas de BSCF, obteniendo así mejores resultados para las membranas con capas en ambos lados. Para el caso de membranas soportadas se realizó un estudio de activación catalítica con adición de nanopartículas de Ag y Pd para la mejora de las reacciones de reducción de O₂. Los mejores resultados se obtuvieron con la activación con Pd, especialmente a bajas temperaturas. El concepto de membranas de BSCF activadas superficialmente se consideró también para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa de etano (ODHE), obteniendo rendimientos de C₂H₄ muy elevados. Membranas de BSCF con geometría tubular fueron caracterizadas para aplicaciones de producción de O₂ y etileno mediante acoplamiento oxidativo de metano (OCM).

Debido a las limitaciones de estabilidad que presenta el BSCF, se consideró al LSCF para su uso en aplicaciones con atmósferas conteniendo CO₂ (oxicombustión). Para ello se desarrollaron membranas asimétricas soportadas en soportes porosos de LSCF mediante dos técnicas: tape casting y freeze-casting. Dichas técnicas de fabricación resultan en porosidades muy distintas, una porosidad desordenada para el caso de tape casting y una con porosidad vertical orientada para el caso de freeze-casting. Completos estudios de permeación se realizaron para ambos casos, además de estudiar el tipo de soporte poroso ofreciendo menos resistencia a la difusión de los gases. Pese que para ambos tipos de membranas se obtuvieron muy buenos flujos de oxígeno, incluso bajo condiciones de CO₂, para el caso de membranas con soporte fabricado mediante freeze-casting se consiguieron mayores valores de permeación, optimizándolos incluso con la activación catalítica.

Los materiales con estructura fluorita destacan por sus propiedades de estabilidad bajo condiciones de reacción (atmósferas reductoras) o cuando son expuestos a CO₂ (aplicaciones de producción de energía). Sin embargo, los valores de permeación suelen ser muy bajos. Así pues, se consideró una membrana de CGO de 40 μm de espesor activada con nanopartículas de Pd para llevar a cabo un estudio de sus propiedades para la producción de O₂, su comportamiento en contacto con CO₂ y con atmósferas conteniendo CH₄. La buena estabilidad demostrada y la mejora sustancial de los flujos de O₂ bajo ambientes reductores de hasta el 80% CH₄ en argón, hacen que este tipo de materiales posean propiedades prometedoras para aplicaciones de oxicombustión y reacciones químicas.

Finalmente, se realizó un estudio sobre materiales composites formados por 60% Fe₂NiO₄ – 40% Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ} y su implementación en aplicaciones de oxicombustión. Para ello se realizó una primera evaluación del contenido en CTO y su relación con la permeación de O₂, determinando que una mayor proporción de la fase iónica en la membrana resulta en unos mayores valores de

permeación. Un composite consistente en 50% Fe_2NiO_4 – 50% $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ se consideró para la realización de tests de permeación bajo condiciones agresivas de oxidación, con presencia de 250 ppm de SO_2 . Pese al notable descenso en los flujos de O_2 , el material resultó ser completamente estable tras una exposición continuada al SO_2 . Un amplio estudio del efecto del CO_2 y del SO_2 sobre las reacciones superficiales se realizó mediante medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en electrodos de 60NFO-40CTO, demostrando que el SO_2 afecta significativamente a las reacciones superficiales mediante procesos de adsorción competitiva en los centros activos. Se consiguió minimizar el efecto del SO_2 sobre las reacciones de intercambio superficial al activar las membranas con capas catalíticas porosas de 60NFO-40CTO con distintos catalizadores, siendo caracterizadas por EIS bajo condiciones de SO_2 , y confirmando posteriormente esta mejora en tests de permeación en las mismas condiciones. Así mismo, se optimizó de una manera notable la permeación de las membranas de 60NFO-40CTO mediante una reducción del espesor. Dichas membranas finas se soportaron sobre sustratos porosos de LSCF fabricados mediante freeze-casting.