

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA



**SEPARACIÓN DE OXÍGENO MEDIANTE
MEMBRANAS ASIMÉTRICAS DE**



PROYECTO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

AUTOR:

JULIO GARCÍA FAYOS

DIRECTOR:

JOSÉ MANUEL SERRA ALFARO

Valencia, Julio 2012

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de este proyecto se ha contado con la inestimable ayuda del personal del Laboratorio de Energías Renovables del CSIC-ITQ, tanto a ellas como a Jose, director del proyecto y responsable del grupo de investigación, darles las gracias por la ayuda prestada.

También darle las gracias a Marta por su apoyo durante todo el tiempo que ha durado el Máster.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Objeto del Proyecto.....	3
1.2. Justificación del Proyecto.	4
1.2.1. Justificación de las aplicaciones.....	4
1.2.2. Justificación del material.	7
CAPÍTULO 2: PERMEACIÓN EN MEMBRANAS CERÁMICAS. ASPECTOS TEÓRICOS.	9
2.1. Tecnologías para la separación del O ₂	9
2.2. Membranas cerámicas para la separación de O ₂	10
2.2.1. Fluoritas.	11
2.2.2. Perovskitas.	11
2.3. Teoría del transporte de O ₂ . Mecanismos de transporte.	18
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	21
3.1. Membrana.	21
3.1.1. Método de fabricación de la membrana.	21
3.1.2. Preparación de la capa catalítica.	23
3.1.2.1. Obtención del polvo mediante el método de Pechini.	23
3.1.2.2. Preparación de la tinta.	24
3.1.2.3. Impregnación y calcinado de la capa catalítica.....	24
3.2. Montaje experimental.....	26
3.2.1. Banco de ensayos.....	26
3.2.2. Montaje del reactor.	28
3.2.3. Medida de la permeación de oxígeno.	29
CAPÍTULO 4: RESULTADOS.....	31
4.1. Efecto del caudal de barrido.....	31

4.2. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la alimentación.....	33
4.3. Efecto del contenido en CO ₂ en la corriente de barrido.	40
4.4. Influencia de la capa catalítica.	42
4.5. Efecto de atmósfera reductora en el lado del barrido.	46
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	49
5.1. Conclusiones generales.	49
5.2. Estrategias de optimización y experimentación.	50
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA	53

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Objeto del Proyecto.

El objetivo del presente proyecto es la fabricación y caracterización de membranas cerámicas de $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) para la separación de oxígeno.

Disponiendo de membranas de LSCF asimétricas, consistentes en una membrana densa de 30 micras de espesor depositada sobre un soporte poroso del mismo material de 650 micras, y de un banco de ensayos acondicionado para la realización de tests de permeación de membranas cerámicas, se realizarán los ensayos de caracterización necesario, siendo los objetivos principales:

- Caracterizar el funcionamiento del material en distintas condiciones, determinando la influencia de los siguientes parámetros:
 - Temperatura
 - Caudal de flujo de barrido
 - Presión parcial de oxígeno en el lado de la alimentación
 - Efecto de deposición de una capa catalítica en el lado del gas de barrido
- Estudiar la permeación y resistencia del material bajo condiciones agresivas:
 - Alto contenido de CO_2 en la corriente de barrido
 - Alto contenido de CH_4 en la corriente del barrido
- Avanzar en el conocimiento de los procesos limitantes de los que depende la permeación de oxígeno
- Validar el material como adecuado para la implantación del mismo en sistemas de:

- Producción de oxígeno de alta pureza
 - Tecnologías *Oxyfuel* de centrales térmicas libres de emisiones de CO₂
 - Procesos y reacciones industriales que requieran de alimentación de oxígeno puro
- Una vez caracterizados los aspectos más influyentes en la permeación del oxígeno, establecer una estrategia de optimización del material (espesores, porosidad, formulación, tipo de capa catalítica,...) en vistas a maximizar los flujos de O₂

La dinámica de experimentación está centrada en el estudio del material y de las condiciones de operación desde el punto de vista de la separación del oxígeno. No obstante, el fin último es la aplicación del material en procesos industriales cuya sustitución hacia las tecnologías con membranas mencionadas suponga un aumento de la sostenibilidad de los procesos, un ahorro energético y económico, y una simplificación de la ingeniería de los mismos al poder contar con elementos de alta sencillez y eficiencia como son las membranas cerámicas para el transporte de oxígeno.

1.2. Justificación del Proyecto.

1.2.1. Justificación de las aplicaciones.

La producción de oxígeno puro a alta temperatura a través de membranas cerámicas constituye actualmente un desafío que permitirá la introducción de procesos de generación de electricidad más eficientes y medioambientalmente sostenibles. Además que la separación de oxígeno facilitará la operación de las centrales eléctricas de *Oxyfuel*, las cuales funcionan quemando el combustible con oxígeno de alta pureza. De este modo, se obtiene un gas de combustión formado únicamente por CO₂ y agua, con lo que el dióxido de carbono puede ser fácilmente secuestrado y licuado, eliminando así de forma drástica las emisiones de CO₂ de las centrales térmicas, grandes generadoras y unas de las principales responsables de emisión de gases de efecto invernadero. Según puede observarse en la Figura 1, el 35% de las emisiones globales de CO₂ proceden de la generación de electricidad y calor en las centrales térmicas, con lo que la implantación de los sistemas de combustión *Oxyfuel* y el

posterior secuestro del dióxido de carbono emitido en este sector tendría un impacto importantísimo en la reducción de las emisiones de CO₂ y su posterior efecto como gas invernadero.

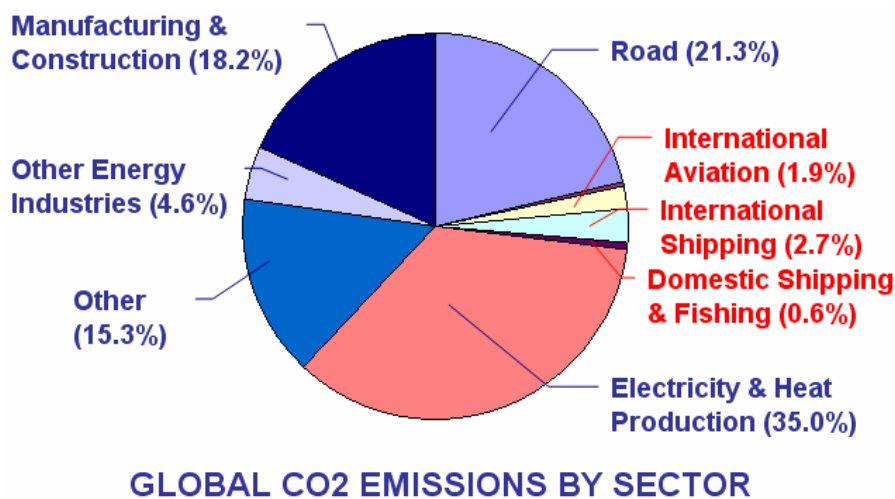


Figura 1.1: Emisiones globales de CO₂ por sectores.

Además, un gran número de procesos químicos que consumen oxígeno se verían beneficiados mediante el uso de membranas de permeación de oxígeno, al ser posible un control del oxígeno suministrado, aumentando así la selectividad. Por otro lado, también se mejoraría en la intensificación de procesos al reducir la presencia de grandes cantidades de gases inertes (nitrógeno) en la corriente de productos. Ejemplos de reacciones en las que la utilización de membranas de transporte de oxígeno supondría una mejora importante del proceso serían:

- Oxidación parcial de metano (POM), para la producción de gas de síntesis a partir de CH₄^{1, 2}
- Acoplamiento oxidativo de metano (OCM) para la producción de etileno^{3, 4}
- Deshidrogenación oxidativa de etano (ODHE): producción de etileno e hidrógeno^{5, 6}
- Oxidación de NH₃ a NO para la síntesis de HNO₃^{7, 8}
- Oxidación selectiva de alcanos⁹

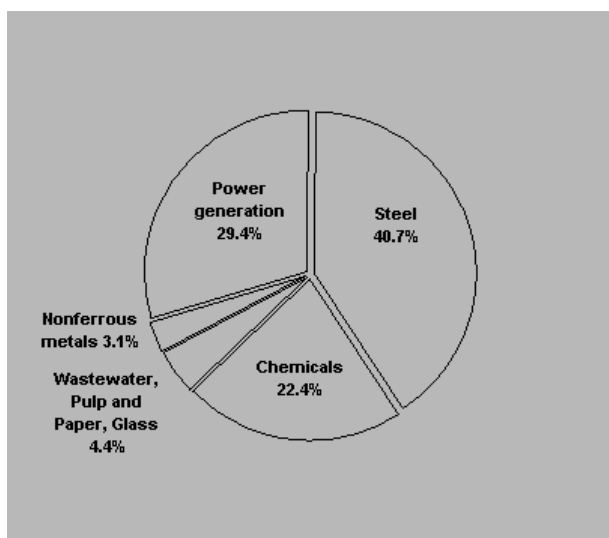


Figura 1.2: Usos de oxígeno por sectores en Europa Occidental en 1997. Extraído de <http://leniwebserv.epfl.ch/files/exsys/technologies/cmpg/cryo/generic.htm>

La separación de oxígeno del aire para aplicaciones industriales es un gran negocio que produce cerca de 100 millones de toneladas de O_2 cada año¹⁰, siendo un mercado con perspectivas de un gran crecimiento en los próximos años. Ello es debido a que en un futuro cercano se van a imponer procesos de combustión limpios que requerirán de oxígeno puro para minimizar el impacto y generación de emisiones (NO_x generados del uso de aire como comburente y CO por combustiones incompletas) y mejorar la eficiencia de los procesos. Actualmente, la destilación criogénica del aire es el proceso más extendido a la hora de producir oxígeno puro. Sin embargo, este proceso presenta elevadísimos costes energéticos al operar a muy bajas temperaturas y a elevadas presiones. Con los recientes avances e investigaciones en la tecnología de membranas cerámicas, se prevé que esta tecnología puede sustituir la separación criogénica del aire a escala comercial. Además, con la particularidad que la alta selectividad de las OTM puede generar una corriente de oxígeno con el 100% de pureza.

Con todo lo anterior, quedan justificadas las ventajas de la aplicación de las membranas cerámicas de transporte de oxígeno en diversos procesos, y su contribución a la reducción de costes, emisiones y aumento de la eficiencia de dichos procesos.

1.2.2. Justificación del material.

Para la realización de este Proyecto se ha considerado el material $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, debido a sus razonablemente elevadas tasas de permeación de oxígeno, buena estabilidad en el rango de temperaturas considerado y por su buena manufacturabilidad. Sus buenas propiedades de estabilidad química bajo condiciones agresivas (principalmente atmósferas reductoras), incrementan el interés de este material para aplicaciones en reacciones químicas que necesitan del aporte de oxígeno o de su interacción con los reactantes (OCM, ODHE, POM,...)

Debido a que los flujos de oxígeno son directamente proporcionales al espesor de la membrana, en el sentido que se obtienen mayores flujos con un menor espesor, se considera una membrana "ultra fina" de 30 micras de espesor. Un espesor de material de este rango es inviable como membrana, por la altísima fragilidad que presenta. Es necesario pues, considerar la adición de un elemento sobre el que soportarlo y que aporte propiedades mecánicas que estabilicen la estructura.

Para evitar incompatibilidades químicas y térmicas una solución óptima es que el soporte sea del mismo material que la membrana, así se tiene un soporte poroso de LSCF de 650 micras de espesor sobre el que se deposita la membrana densa.

CAPÍTULO 2: PERMEACIÓN EN MEMBRANAS CERÁMICAS.

ASPECTOS TEÓRICOS.

2.1. Tecnologías para la separación del O₂.

En la actualidad el oxígeno se produce a escala industrial principalmente mediante destilación criogénica del aire. Esta es un proceso con altísimo consumo energético y sólo es económicamente viable a gran escala. Un método alternativo es mediante la adsorción del nitrógeno en una corriente de aire a alta presión sobre carbón activo o zeolitas. Tras la eliminación de la corriente de aire rica en O₂, la presión se reduce para proceder con la desorción del N₂. Esta tecnología se puede utilizar a pequeña escala, pero tiene el inconveniente de tratarse de un proceso discontinuo. De este modo, es de gran interés el desarrollo de un método para trabajar de forma continua y que sea económicamente viable a pequeña escala.

Las membranas cerámicas de conducción mixta iónica-electrónica, o MIEC (*mixed ionic-electronic conducting*) son unos materiales desarrollados en la década de 1970 para la separación del oxígeno del aire a elevada temperatura. En el futuro, estas membranas podrían aplicarse en sistemas pequeños para la producción de oxígeno puro.

La razón por la que estos materiales son capaces de separar el oxígeno se debe a la existencia de una elevada concentración de vacantes de oxígeno en la matriz de óxidos metálicos que conforman el material cerámico. A altas temperaturas los aniones de oxígeno adquieren movilidad, con lo que una elevada difusión de oxígeno tiene lugar debido a los saltos de aniones de oxígeno hacia las vacantes cercanas. También se da el caso que la estructura cristalina contiene suficiente espacio interno para permitir a los aniones ocupar espacios intersticiales, lo que contribuye aún más a la conductividad iónica del material. Existen dos tipos de membranas densas

cerámicas: los electrolitos de óxido sólido y las de tipo MIEC, perteneciendo al último tipo el material considerado para el presente proyecto.

2.2. Membranas cerámicas para la separación de O₂.

Tal como se ha comentado en el punto anterior, los dos tipos principales de sistemas cerámicos para la separación del oxígeno son las membranas puramente conductoras de oxígeno (electrolitos de óxido sólido) y las de conducción mixta iónica-electrónica (MIEC). Para que se dé lugar la permeación de oxígeno a través de la membrana es necesaria una fuerza impulsora, ésta puede ser un gradiente de potencial eléctrico o uno de potencial químico.

Debido a que el oxígeno se difunde a través de la membrana en forma iónica, es necesario un flujo simultáneo de electrones en la dirección contraria para compensar la carga. En los materiales que solamente presentan conductividad iónica, se disponen unos electrodos que sirven como circuito exterior para el flujo de electrones. Un beneficio de un sistema como el descrito es la posibilidad de controlar la cantidad de oxígeno generado mediante la aplicación de una corriente eléctrica externa. Una membrana de conducción mixta no requiere electrodos para operar, aunque sí que necesita una diferencia de presiones parciales de oxígeno entre ambos lados de la misma. Estas membranas pueden estar formada por una o varias fases, teniendo en el último caso cada una de las fases propiedades iónicas o electrónicas, mientras que si el material consiste en una sola fase, dicho material sí que ha de poseer ambas propiedades para funcionar como membrana MIEC.

Entre los muchos tipos de estructuras disponibles, la mayoría de los mejores compuestos en términos de propiedades de permeación de oxígeno poseen una estructura cristalina de tipo fluorita o perovskita¹¹. Otros compuestos con otras estructuras tales como pirocloro (A₂B₂O₇), brownmillerita (A₂B₂O₅), series Ruddlesden-Popper (A_{n+1}B_nO_{3n+1}), estructuras ortorrómbicas tipo K₂NiF₄ y compuestos tipo Sr₄Fe_{6-x}Co_xO₁₃, disponen de buenas propiedades como conductores mixtos. No obstante, dichos materiales no poseen tan buenas propiedades como las fluoritas o las perovskitas, por lo que no gozan de tanto interés en el campo de la separación de oxígeno.

Por ser las estructuras de más interés, se centrará la descripción teórica de materiales de conducción mixta relacionando estructura y propiedades de transporte en las fluoritas y perovskitas.

2.2.1. Fluoritas.

La estructura ideal de fluorita, tal como se muestra en la Figura 2.1, consiste en aniones en una estructura cúbica simple con la mitad de los intersticios ocupados por cationes. Esta estructura posee un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, en el que el vacío intersticial está localizado en el interior de la estructura aniónica. Materiales como $(\text{ZrO}_2)_x(\text{CaO})_{1-x}$ con estructura fluorita poseen alta conductividad eléctrica, principalmente debido a la movilidad de los iones de oxígeno. Este tipo de estructura tiende a presentar cationes ocupando todos los sitios catiónicos mientras que muchos de los espacios de oxígeno quedan vacíos, resultando ello en un alto número de defectos de oxígeno.

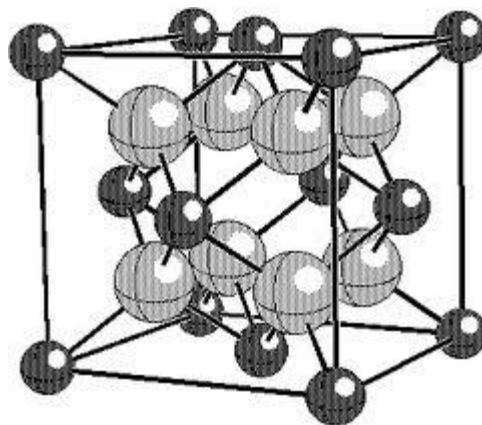


Figura 2.3: Estructura ideal de la fluorita, donde los cationes están representados por los átomos de menor tamaño ocupando el centro de las caras y las esquinas de la celda unidad. Imagen extraída de:

http://neon.materials.cmu.edu/rohrer/defects_lab/defect_comp_bg.html.

2.2.2. Perovskitas.

El término perovskita se usa para describir a cualquier material con la misma estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO_3). Este mineral se descubrió en 1839 en los Urales (Rusia) por Gustav Rose, siendo su nombre debido al científico ruso Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856). La perovskita $\text{Al}-(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ es el principal componente de la corteza inferior terrestre (70-80%) y es considerada una de las fases más abundantes de la Tierra. Las perovskitas poseen un gran rango de

propiedades atractivas, tales como ferroelectricidad, superconductividad y conductividad iónica y electrónica.

La estructura general de un mineral de perovskita es ABX_3 , donde A y B son cationes y X aniones de oxígeno. Sin embargo, las perovskitas no son necesariamente óxidos, con lo que los fluoruros, cloruros, carburos, nitruros, hidruros y sulfuros pueden constituir perovskitas. En la estructura típica ABO_3 , A es generalmente un catión alcalino, alcalino-térreo o un metal de tierras raras de elevado tamaño, mientras que B es un metal de transición o de tierras raras. La estructura perovskita ideal presenta un empaquetamiento de tipo cúbico. En la celda cúbica unidad, el sitio del catión A ocupa el centro del cubo, y los cationes B ocupan las posiciones de las esquinas del cubo, estando coordinados de forma octaédrica con los aniones oxígeno, tal como puede observarse en la Figura 2.2. Las posiciones de los cationes A y B poseen unos índices de coordinación de 12 y 6 respectivamente. La carga total de A y B es +6. Normalmente, A tiene una valencia +2 y B una valencia +4.

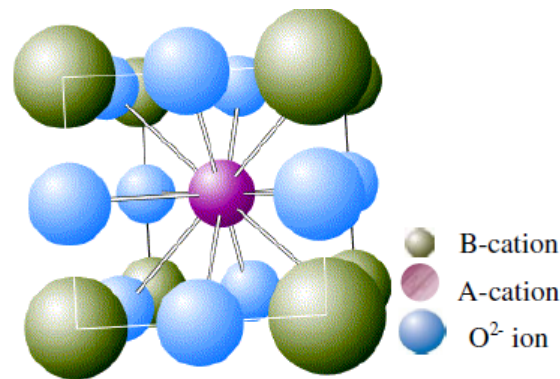


Figura 2.4: Representación de la estructura ideal de una perovskita ABO_3 .

Aunque la simetría cúbica es la estructura ideal, muchas perovskitas poseen estructuras distorsionadas debido a la rotación o inclinación del octaedro BO_6 , causadas principalmente por la diferencia relativa entre los radios de los cationes A y B. La distorsión más común es la inclinación del BO_6 para acomodarse a la diferencia de radios.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las perovskitas, Goldschmidt estableció en la década de 1920 el factor de tolerancia t , el cual describe el grado de distorsión en

las estructuras de perovskita y puede ser determinado utilizando la siguiente ecuación¹²:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los cationes A y B, y del anión oxígeno, respectivamente.

En general, para perovskitas estables, el factor t varía de 0.75 a 1.00¹³. Cuando t es igual a la unidad, la perovskita adopta la estructura cúbica ideal, mientras que a valores inferiores de t se obtiene menor simetría. En el caso de un factor de tolerancia mayor que la unidad, la estructura es hexagonal¹⁴. Sin embargo, Goldschmidt encontró que la mayoría de perovskitas con estructura cúbica presentan un factor de tolerancia que varía entre 0.8 y 0.9. Si se tiene $0.9 < t < 1$, la perovskita presentará distorsiones hacia una estructura romboédrica. Para valores entre 0.8 y 1.00, la estructura puede presentar simetrías (cúbica, ortorrómbica, romboédrica y cuadrática).

Se definió otro criterio de estabilidad para determinar la posibilidad de formación de una estructura tipo perovskita, se trata del factor octaédrico, el cual es la relación entre el radio iónico del catión B y el anión oxígeno (r_B/r_O). Para el caso de perovskitas ideales, este factor es igual a 0.425¹⁵. La distancia de enlace es otro criterio válido para estudiar la formación de una estructura. Para una perovskita ideal, la relación entre las distancias de enlace se determina según la siguiente ecuación¹⁶:

$$D(A - O) = \sqrt{2}D(B - O) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $D(A-O)$ y $D(B-O)$ son las distancias de enlace entre los enlaces A-O y B-O respectivamente.

Migración de O₂ en perovskitas ABO_{3-δ} con vacantes de oxígeno

Entre las membranas MIEC, las membranas cerámicas con estructura de perovskita presentan los valores más elevados de permeación de oxígeno, debido a las altas conductividades iónica y electrónica. Teraoka et al.¹⁷ demostraron que la permeación de oxígeno en óxidos con estructura de perovskita está relacionada con las

propiedades MIEC, exhibiendo muy altas conductividades electrónicas y menores conductividades iónicas. En las series de ensayos realizados con compuestos con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, los flujos de oxígeno obtenidos fueron directamente proporcionales a la conductividad iónica de los materiales considerados. Por un lado, la conductividad iónica, que controla la tasa de permeación de oxígeno, es generada por la introducción de vacantes de oxígeno en la matriz de la perovskita. Esto da lugar al mecanismo de salto de iones de oxígeno de vacante a vacante. Y, por otro lado, la conductividad electrónica se genera mediante la formación de huecos electrónicos, permitiendo la circulación de e^- entre los cationes metálicos de la estructura, compensando la conducción de iones de oxígeno.

Para que los iones de oxígeno puedan moverse a través de la estructura, son necesarios defectos en el cristal en las posiciones vecinas al lugar ocupado por el ión considerado. Cuando no existen defectos intrínsecos en la estructura, el material no presenta conductividad iónica. Para poder utilizar un material de este tipo como membrana MIEC, es necesario introducir defectos en la estructura, vacantes en mayor parte. También pueden ser impurezas, iones desplazados de las posiciones intersticiales o iones con valencias tal que la carga total de A y B sea diferente de +6. Estos defectos cristalinos están presentes normalmente en bajas concentraciones a bajas temperaturas. Sin embargo, temperaturas elevadas inducen un incremento en la concentración de defectos y en la actividad iónica, lo que se convierte finalmente en un aumento de la conductividad iónica de las perovskitas.

La creación de vacantes de oxígeno, que proveen un camino para el transporte de iones de oxígeno a través de la red de la perovskita, se representa por la subestequiometría del oxígeno ($3-\delta$), donde δ hace referencia a la concentración de vacantes. Este grado de subestequiometría varía entre 0 y 1. Una alta concentración de vacantes es necesaria, pero si se tienen demasiadas vacantes esto afectará a la estabilidad estructural de la perovskita.

Se puede conseguir esta falta de estequiometría mediante la reducción de la valencia de los cationes B, o con la sustitución en las posiciones A con otros cationes de menor estado de oxidación. La introducción de cationes multivalentes en las posiciones B resulta en la formación de huecos electrónicos, mientras que la disminución de la carga total de A y B se ve compensada por la formación de vacantes de oxígeno. Los defectos de carga deben estar compensados por otros de igual magnitud y signo contrario, de forma que la red mantenga su electroneutralidad. Dos mecanismos de compensación de carga son: la formación de vacantes de oxígeno, y el incremento de los estados de valencia de los metales de transición en la posición B. Las condiciones

de temperatura y de presión parcial de oxígeno influirán en los mecanismos de compensación de defectos de carga.

La valencia de los cationes en posición A se suele cambiar de +3 a +2, dopando la perovskita. Si el catión A cambia su valencia, dos mecanismos de compensación son posibles. En el primero, los aniones de oxígeno que hay alrededor compensan el cambio de cargas debido a la modificación de la valencia mediante la creación de vacantes. Si se forma una vacante de oxígeno, los cationes en posición B ajustarán su estado de valencia y su índice de coordinación. El segundo mecanismo de compensación implica que parte de los cationes B modifiquen su estado de valencia de +3 a +4 para compensar la carga local. La valencia de los cationes A no se modifica de forma sencilla, debido a que poseen fuertes enlaces iónicos con los aniones adyacentes. Como consecuencia, la valencia de los cationes B generalmente depende del estado de oxidación de A¹⁸. Por otro lado, como resultado de la reducción de algunos cationes B, disminuyendo su valencia de +3 a +2, se crean vacantes de oxígeno para compensar el exceso de carga negativa.

Se demostró¹⁹ que la migración de iones de oxígeno ocurre a través del triángulo definido por dos cationes de tipo A y uno de tipo B. El radio del círculo inscrito entre los radios de estos tres cationes se define como radio crítico (r_C) mediante la relación expresada en la Ec. 3²⁰. Dicha expresión es una simplificación de la realidad, ya que la difusión de aniones en cristales iónicos está sometida a procesos cuánticos de elevada complejidad.

$$r_C = \frac{(r_A)^2 + \frac{3}{4(a_O)^2} - \sqrt{2}(a_O)(r_B) + (r_B)^2}{2(r_A) + \sqrt{2}(a_O) - 2(r_B)} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde r_A y r_B son los radios de los cationes en las posiciones A y B, a_O es el parámetro de red de la celda unidad.

La migración de aniones que presentan un radio menor que el radio crítico, ocurrirá a través de este espacio sin interferir con los cationes que conforman la cavidad. Pueden darse vibraciones en la red, aumentando así el valor de r_C , permitiendo el paso de aniones móviles mayores que r_C . Además, la proporción de tamaños de A y B es de gran importancia en el transporte de oxígeno in perovskitas del tipo ABO_3 . La barrera de energía para la migración disminuye si se incrementa el tamaño de los cationes B y se reduce el tamaño de los A.

Para disponer de una elevada conductividad iónica en perovskitas son necesarias las siguientes condiciones:

- Elevada concentración de transportadores de carga móviles
- Suficientes sitios cristalográficos para los transportadores de carga (alta concentración de vacantes)
- Baja energía del enlace metal-oxígeno en la red de la perovskita
- Estructura abierta (volumen libre en la red, facilitando así la movilidad de iones de oxígeno)
- Alto valor de radio crítico

Dopado y modificación de las propiedades de las perovskitas

Como anteriormente se ha descrito, las propiedades de las perovskitas resultan de la subestequiometría de cationes y aniones, de las distorsiones de la red y de la valencia de los cationes; todos estos parámetros pueden modificarse mediante el dopado con los elementos químicos adecuados. Debido a que la estructura de las perovskitas posee una gran flexibilidad química y geométrica, ésta se puede adaptar fácilmente a los tamaños relativos de los iones que forman el compuesto. También puede acomodar grandes concentraciones de dopantes, con un amplio rango de radios catiónicos y un alto grado de subestequiometría del oxígeno.

Los óxidos con estructura de perovskita pueden doparse sustituyendo una fracción de los cationes A y/o B por cationes con diferentes radios atómicos. Esta propiedad es muy interesante, ya que permite una modificación de las propiedades de estos materiales para una amplia variedad de aplicaciones. Además, el hecho que ambas posiciones A y B están disponibles para sustituciones, resulta en un gran número de posibles nuevas perovskitas que pueden obtenerse con propiedades interesantes.

Un ejemplo típico de sustitución de un catión es la efectuada con estroncio por lantano en el compuesto $\text{LaCoO}_{3-\delta}$. El mejor dopante entre los cationes alcalino-térreos para los lantanos en posición A es el Sr^{2+} , ya que aumenta considerablemente las conductividades electrónica e iónica. Los cationes La^{3+} y Sr^{2+} poseen similares radios iónicos, con lo que no se produce una distorsión significativa de la red. La sustitución entre La^{3+} y Sr^{2+} es posible debido a que la distribución de las posiciones de los aniones O^{2-} alrededor de ambos cationes es equivalente. La pérdida de carga local se

compensa mediante la creación de vacantes de oxígeno, además de la conversión parcial de Co^{3+} a Co^{4+} .

Compuestos con la estructura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) presentan uno de los mayores flujos de oxígeno. Sin embargo, este material tiene poca estabilidad. Se han realizado numerosas investigaciones^{21,22,23,24} en óxidos aceptores de dopantes con la fórmula genérica $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ (siendo $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ y $\text{B} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Estos materiales son los considerados como los más prometedores en cuanto a utilización en membranas para la separación de oxígeno. La estructura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) ha resultado ser más estable que la LSC, presentando solamente una ligera menor conductividad iónica. El dopado con hierro es necesario para preservar la estabilidad de la perovskita incluso con grandes concentraciones de estroncio.

En las series de ensayos realizados sobre LSCF, el flujo de oxígeno es mayor con mayores concentraciones de cobalto y estroncio; y es menor si se incrementa el contenido en hierro, presentando el compuesto $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ los mayores flujos de oxígeno⁷. La sustitución parcial de Sr^{2+} con La^{3+} genera vacantes de oxígeno. El aumento en la permeación de oxígeno está relacionado con el aumento de las vacantes de oxígeno en la red de las membranas con estructura de perovskita. El aumento del flujo de oxígeno con el aumento del contenido en Co^{3+} es debido al hecho que la difusión de O^{2-} está facilitada por el menor radio iónico y la menor energía de enlace hacia los iones óxidos en comparación con el Fe^{3+} . La sustitución del La^{3+} por Sr^{2+} está compensada por la formación de conductores tipo p Fe^{4+} a altos valores de presiones parciales de oxígeno ($p\text{O}_2$) y con vacantes de oxígeno a bajas $p\text{O}_2$. Las vacantes de oxígeno generadas por bajos valores de $p\text{O}_2$ (atmósfera reductora) se compensan con la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , resultando en una conductividad electrónica tipo n²⁵.

La sustitución de cationes en posición A por iones metálicos de menor valencia, generalmente causa un incremento en la permeación de oxígeno debido al aumento en el número de vacantes de oxígeno, pero por otro lado resulta en una reducción en la estabilidad del material. Es, pues, necesaria una solución de compromiso entre una elevada conductividad iónica y electrónica, y una buena estabilidad del material de la membrana.

2.3. Teoría del transporte de O_2 . Mecanismos de transporte.

El transporte de O_2 a través de una membrana densa de un material conductor mixto comprende tres etapas consecutivas, tal como puede apreciarse en la Figura 2.3:

1. Reacción de intercambio superficial en la interfase I
2. Difusión simultánea de especies cargadas y de electrones en la fase densa
3. Reacción de intercambio superficial en la interfase II

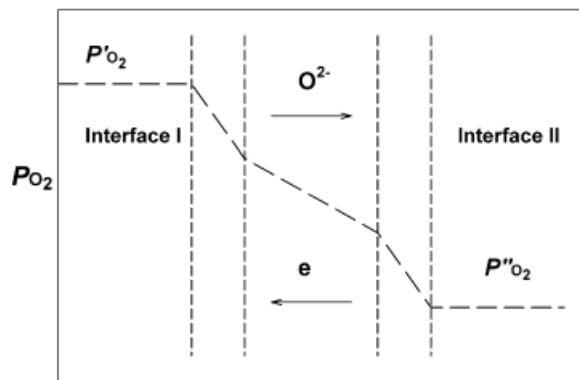


Figura 2.5: Diferentes secciones relacionados con el transporte de oxígeno durante la permeación a través de una membrana densa (Imagen extraída de²⁶)

Esta modelización del transporte es adecuada para membranas densas, al ser el caso que ocupa el presente Proyecto una membrana densa soportada sobre un soporte poroso (estructura también conocida como membrana asimétrica) se ampliará la modelización a este caso, añadiendo las resistencias debidas a todos los elementos y procesos.

Para el caso de una membrana asimétrica, la permeación de oxígeno comprende una serie de complejos mecanismos de transporte, pudiendo ser interpretados como series de resistencias²⁷. Una representación de estas series de resistencias puede observarse en la Figura 2.4. Así pues, los distintos mecanismos que intervienen en el proceso global de permeación a través de una membrana soportada son:

- Concentración de polarización en la superficie 1 (R_{CP1}): dependiendo de las condiciones de operación, la fuerza impulsora puede ser menor debido a un agotamiento o acumulación de oxígeno en las capas porosas. Esto da lugar a un menor gradiente de oxígeno en la capa límite. A este fenómeno se le conoce como concentración de polarización, siendo el responsable de una gran pérdida de capacidad de permeación en los procesos de separación. La concentración de polarización ocurre especialmente cuando se tienen altos valores de permeación, debido al agotamiento del oxígeno gaseoso en la superficie inmediatamente localizada sobre el soporte poroso. Este efecto se supone que es incluso mayor en el interior de la matriz porosa.
- Difusión a través del soporte poroso ($R_{SUPPORT}$): en la zona perteneciente al soporte poroso existe una resistencia del gas a difundir a través de los poros del mismo. La resistencia es menor si se tiene una mayor porosidad, aunque ello puede afectar a la estabilidad mecánica de la membrana.

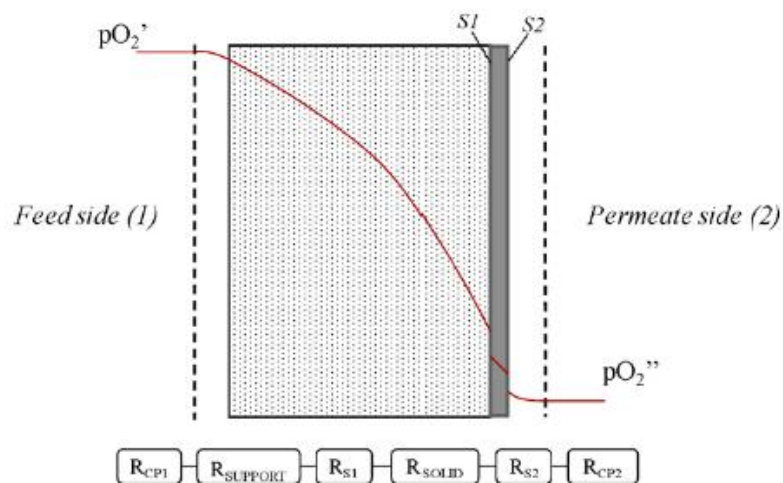


Figura 2.6: Perfiles de concentración de O_2 a través de una membrana asimétrica, con la indicación de las resistencias de cada una de las zonas. (Imagen extraída de ²⁷).

- Resistencia de intercambio superficial en la superficie 1 (R_{S1}): una vez el O_2 llega a la superficie de la membrana densa, éste se ha de adsorber, reducir (captando 4 e⁻) y disociar en vistas a formar aniones O^{2-} , los cuales se incorporarán a la red de la perovskita, difundiéndose a través de ella según los procesos indicados en el punto 2.2.2. del presente Proyecto.
- Difusión a través de la red cristalina de la perovskita, o difusión en estado sólido (R_{SOLID}): los aniones de oxígeno se difunden a través de la estructura,

produciéndose también una difusión de electrones en sentido contrario. Los parámetros que más afectan a este proceso son las propiedades de conductividad iónica y electrónica del material, el espesor de la membrana, el gradiente de presiones parciales de oxígeno y la temperatura. Una expresión que describe la permeación de O_2 cuando el proceso limitante es la difusión en estado sólido es la ecuación de Wagner:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2L} \int_{P''_{O_2}}^{P'_{O_2}} \sigma_{amb}(pO_2) d \ln pO_2 \quad (\text{Ec. 4})$$

Siendo T la temperatura, F la constante de Faraday, L el espesor de la membrana, P'_{O_2} y P''_{O_2} las presiones parciales de oxígeno en los lados de alimentación y permeado y σ_{amb} la conductividad ambipolar, la cual engloba a las conductividades iónica y electrónica. Así pues, se obtendrán mayores flujos de oxígeno con temperaturas elevadas, bajos espesores de membrana, elevadas conductividades y altos gradientes de oxígeno entre un lado y otro de la membrana.

- Resistencia de intercambio superficial en la superficie 2 (R_{S2}): tras atravesar la membrana, los aniones O^{2-} llegan a la superficie, donde tienen lugar los procesos de oxidación a O_2 (liberando $4 e^-$) y desorción. La cinética de estas reacciones suele ser la que más limita a bajos valores de temperatura. Una estrategia para minimizar el efecto limitante de este proceso es mediante la activación de la superficie de la membrana con catalizadores que mejoren la cinética de oxidación de O^{2-} a O_2 , así como la desorción de las moléculas de oxígeno generadas.
- Concentración de polarización en la superficie 2 (R_{CP2}): al igual que en la superficie 1 de la membrana, esta resistencia presenta un valor significativo cuando se tienen elevados flujos de oxígeno. Aumentando el flujo de barrido, o disminuyendo la presión parcial de oxígeno en este lado de la membrana se puede minimizar su efecto.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. Membrana.

3.1.1. Método de fabricación de la membrana.

Tal como se ha comentado, la membrana objeto de estudio consiste en una fina capa densa de LSCF depositada sobre un soporte poroso. La membrana densa consta de un espesor de 30 micras, mientras que para el soporte poroso se tiene un espesor de 650 micras y un grado de porosidad del 35%. Las membranas se presentan en forma de discos planos de 15.5 mm de diámetro. Las membranas asimétricas utilizadas en los tests llevados a cabo en este Proyecto han sido manufacturadas por el instituto Forschungszentrum Jülich (Alemania) mediante la técnica de laminado por colada. La estructura de la membrana queda representada en la Figura 3.1.

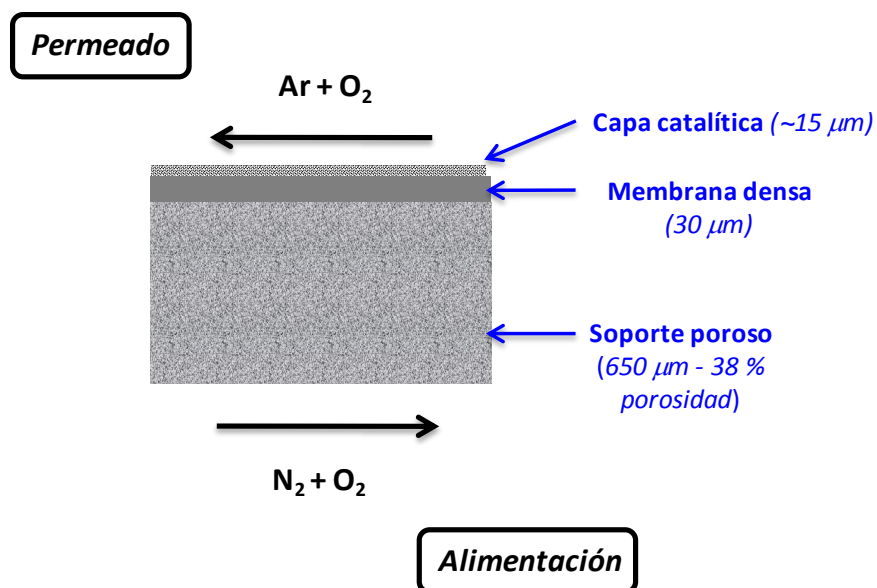


Figura 3.7: Representación de la sección transversal de una membrana asimétrica de LSCF utilizada en los tests de permeación llevados a cabo en el presente Proyecto.

Tanto la capa densa como el soporte poroso han sido fabricados mediante el método de laminado por colada utilizando LSCF con la formulación $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. La utilización del mismo material para ambos elementos presenta múltiples ventajas, siendo las principales la perfecta compatibilidad química y el mismo coeficiente de expansión térmica de las dos capas²⁸. Se utilizó un polvo comercial de LSCF (Treibacher Industrie AG, Austria) con un promedio de grano de 1.7 micras. En el polvo destinado para la fabricación del soporte se incluyó almidón de maíz (Cargill, Alemania) para servir como promotor de la porosidad, con un tamaño de partícula en el rango 2-30 micras²⁹.

El proceso de preparación de la pasta se muestra en la Figura 3.2, siendo llevado a cabo según el procedimiento descrito en³⁰. Se prepararon dos pastas, la pasta destinada al soporte poroso conteniendo un 20% de almidón de maíz en relación al contenido total de sólidos, mientras que la pasta para la capa densa no contenía ninguna cantidad de promotor de porosidad.

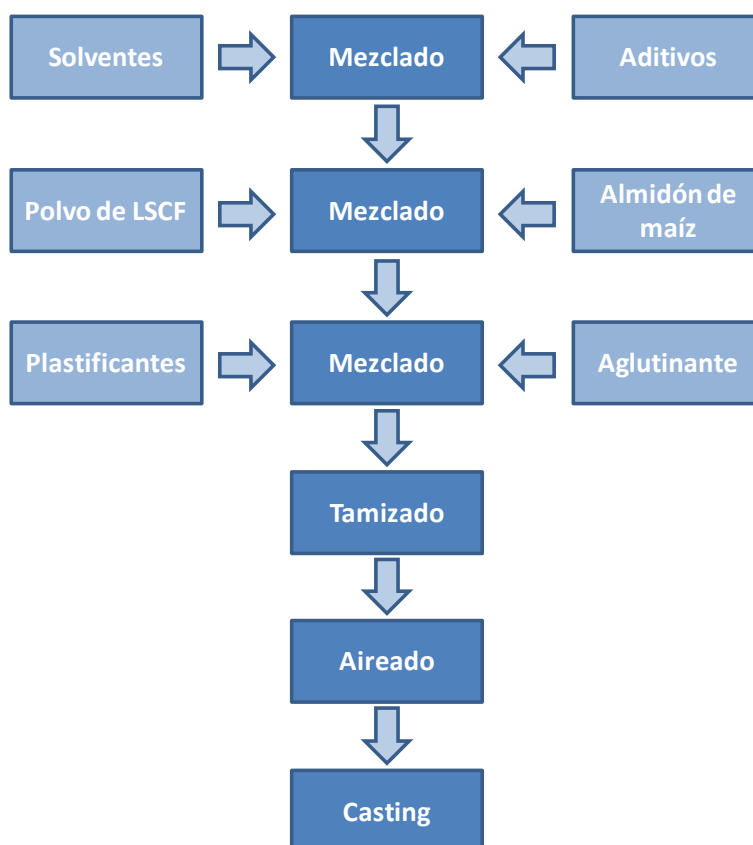


Figura 3.8: Proceso de preparación de la pasta previo al laminado por colada.

Un proceso secuencial de laminado por colada fue llevado a cabo para preparar la membrana. En primer lugar, la capa de la membrana fue laminada en dos pasos, con un paso de secado intermedio. Se utilizaron aberturas de boquilla de 50 y 100 μm en el primer y segundo paso respectivamente. Tras el secado, la capa del soporte poroso se laminó sobre la capa densa con una abertura de boquilla de 1.9 mm. Tras esta operación, la capa fue secada y las muestras se cortaron, separaron de la lámina principal y finalmente calcinadas en aire a 1100°C durante 3 horas. En la Figura 3.3 (imágenes a y b) se muestran unas micrografías de una membrana asimétrica de LSCF, distinguiéndose en la imagen a el soporte poroso y la capa densa de LSCF.

3.1.2. Preparación de la capa catalítica.

La capa catalítica considerada para llevar a cabo la activación de la membrana consiste en una capa porosa de LSCF de 15 micras de espesor con un contenido del 5% de paladio en peso. La deposición de la capa catalítica se realizó mediante el método de serigrafía, utilizando un agente promotor de la porosidad en la tinta. En la Figura 3.3 pueden observarse micrografías de una sección transversal de una membrana asimétrica de LSCF con capa catalítica (imágenes c y d). A continuación se describen los procedimientos llevados a cabo en la preparación de cada uno de los elementos constitutivos de la tinta.

3.1.2.1. Obtención del polvo mediante el método de Pechini.

La idea general del método Pechini es redistribuir uniformemente los cationes a nivel atómico a través de la estructura polimérica.

En el método del precursor de citrato, el ácido cítrico y los precursores metálicos se disuelven en la solución de partida. El ácido cítrico desempeña el papel de agente quelante, para mantener varios iones metálicos juntos. El agente quelante evita la segregación de alguno de los elementos en los sistemas multi-elementos. La solución de partida se convierte en un gel viscoso, y posteriormente paso a tener un aspecto esponjoso después de calentar a una temperatura relativamente baja (90-110 °C). El polvo del óxido, es obtenido después de la calcinación en aire a altas temperaturas (≈ 1000 °C). La mezcla a escala atómica de los diferentes iones metálicos en la solución inicial, lleva a la producción de un polvo con una excelente homogeneidad³¹.

Siguiendo el método Pechini, cantidades estequiométricas de los nitratos $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se diluyeron en agua destilada y se añadió ácido cítrico (en relación 2 moles ácido/moles totales de cationes) como agente

complejante, para preparar la solución de partida con relación molar de La: Sr: Co: Fe = 5.8:4:2:8. Tras conseguir la disolución total de los nitratos, se añadió etilenglicol (4 moles de EG/moles totales de cationes) y se llevó a cabo la reacción de polimerización. La solución de partida se calentó y se agitó durante 30 min para promover la quelación. La solución se secó a 110 °C durante 12 horas para la obtención de un material esponjoso. El precursor de citrato se enfrió y se calcinó para obtener el polvo del óxido.

3.1.2.2. Preparación de la tinta.

Las pastas (o tintas serigráficas) consisten en una suspensión de los materiales cerámicos en una mezcla de terpineol y etilcelulosa al 6% en peso. Estas pastas se utilizan para aplicar capas sobre los sustratos sobre los que se van a realizar las mediciones, mediante técnicas de serigrafía.

Los materiales obtenidos por el método sol-gel descrito en el punto anterior se molieron en un molino de rodillos rotatorio utilizando bolas de zirconia estabilizada con itria (3%) de 3mm de diámetro (Tosho) y acetona como medio portador, en relación 1:5:5 (polvo:bolas:acetona) en masa, durante 15h.

Tras el molido, secado, se añadió la misma cantidad de una solución de etilcelulosa (6% en peso) en terpineol y se molió con un molino de rodillos. En este proceso se hace pasar la pasta entre los rodillos, y cada vez se reduce la distancia entre estos, para asegurarse la homogeneización de la pasta.

Se añadió, además, grafito (Aldrich) como promotor de la porosidad.

3.1.2.3. Impregnación y calcinado de la capa catalítica.

La deposición de la capa catalítica sobre la capa densa de la membrana se realizó mediante el método de serigrafía. Este método consiste en la impregnación de la superficie de la membrana con la tinta obtenida en el punto anterior. Dicha impregnación se realiza haciendo uso de una malla serigráfica, mediante la cual se deposita una cantidad determinada de pasta, siendo ello función de la luz de malla de la tela.

Una vez impregnada la membrana con la tinta, ésta se debe calcinar para que se deposite de forma óptima sobre la superficie. Además, al quemarse el grafito añadido, se consigue de este modo otorgar la porosidad requerida a la capa catalítica.

El proceso de calcinado comprende los siguientes pasos:

1. Secado a 60°C durante 1 hora
2. Rampa de calentamiento hasta 970°C (2°C/min)
3. Calcinado a 970°C durante 2 horas
4. Rampa de enfriamiento hasta 25°C (2°C/min)

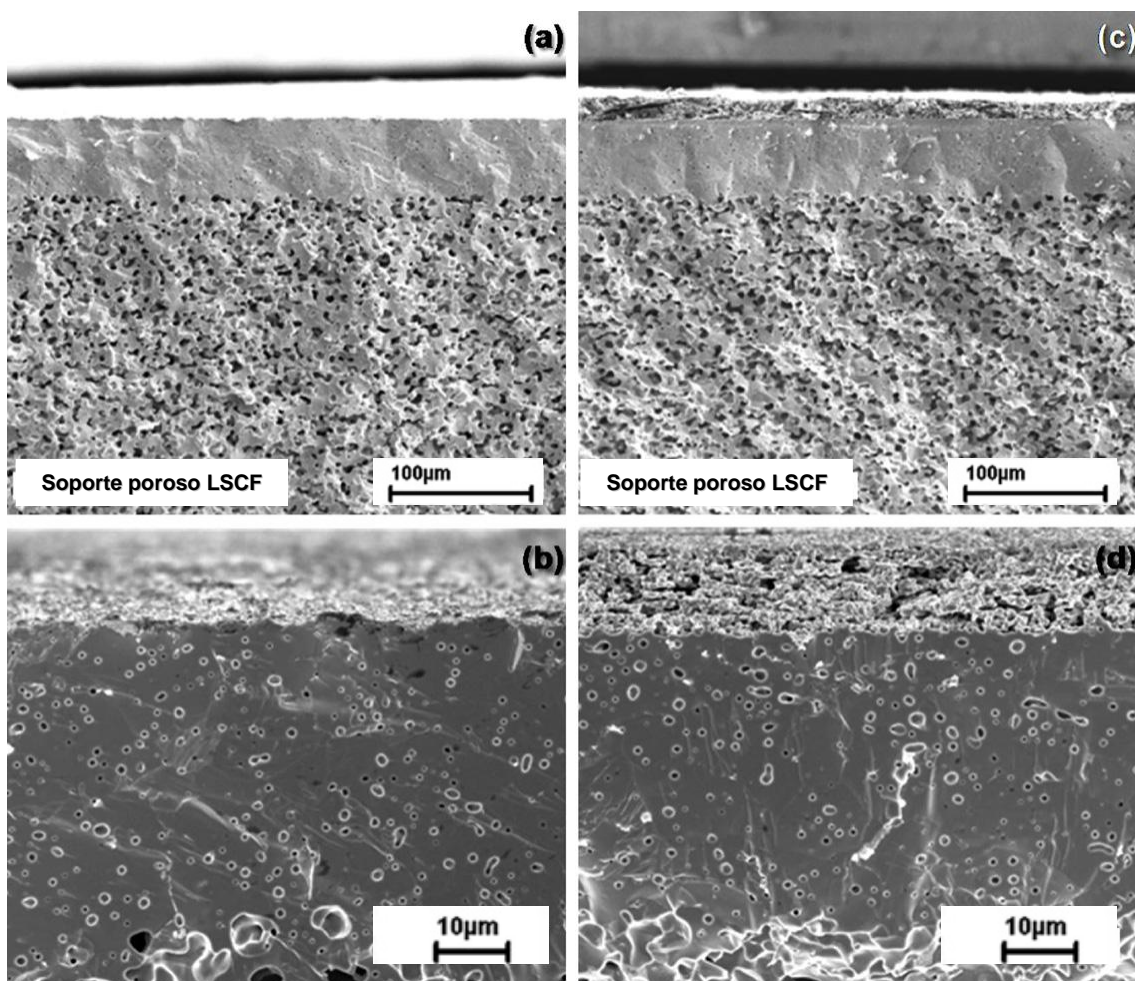


Figura 3.9: Imágenes SEM de cortes transversales de membranas asimétricas de LSCF: sin capa catalítica (a y b) y con capa catalítica (c y d).

3.2. Montaje experimental.

3.2.1. Banco de ensayos.

El Banco de Ensayos (BDE) de que se dispone en el laboratorio se halla adaptado a los requerimientos de los ensayos de caracterización que se van a realizar.

Se pasa a describir cada uno de los elementos que lo componen, con el fin de aportar una visión general del funcionamiento del mismo.

Sistema de suministro: Para llevar a cabo los distintos ensayos se necesita del suministro de compuestos tales como aire sintético, argon, oxígeno, nitrógeno, helio, dióxido de carbono y metano, por lo que se cuenta en el BDE con los siguientes componentes:

- Líneas de gases a 6 bar de presión para el suministro de aire, Ar, N₂, O₂ y He.
- Bala de CO₂ 4.5 de 10 litros a 200 bar.
- Bala de mezcla de gases 10% CH₄ en Ar de 10 litros a 200 bar

Sistema de regulación y control: para la realización de los ensayos debe realizarse la variación de distintos parámetros del proceso (caudales, temperaturas), para ello se dispone de elementos y dispositivos capaces de efectuar dichos cambios en el sistema:

- Reguladores máxicos: la caracterización del prototipo requiere de la variación de los caudales de los gases, los reguladores máxicos permiten variar el caudal (ml/min) de los mismos. Se dispone de 5 reguladores máxicos con los que controlar los flujos de gas en distintos rangos de caudal, dependiendo del regulador utilizado, se pueden ajustar los caudales hasta máxicos de 50, 250, 500 y 1500 ml/min.
- Cintas calefactoras: el calentamiento de las corrientes de gases a la entrada y salida del reactor, exige de la instalación de unas cintas calefactoras, las cuales se hallan controladas por un dispositivo regulador de temperatura PID.

- Horno del reactor: para llevar a cabo los ensayos de permeación a distintas temperaturas, es necesaria la utilización de un horno que calefacte el sistema del reactor hasta las temperaturas requeridas. Al igual que las cintas calefactoras, la temperatura del horno se haya controlada por un regulador PID.

Sistema de actuación: en el BDE se encuentran elementos tales como válvulas y electroválvulas encargadas de actuar en el sistema de forma manual (accionadas por el usuario: manualmente o vía software) o automática (en respuesta a un programa de ensayo definido por el usuario, o por la acción derivada de una alarma).

- Válvulas manuales: son válvulas de bola, existiendo de dos o tres vías. Cumplen funciones de distribución de gases a lo largo de las líneas.
- Electroválvulas: dispositivos eléctricos que abren o cierran el paso al ser excitado un solenoide contenido en ellos ante una señal eléctrica. Cumplen las mismas funciones que las anteriormente descritas, pudiendo ser accionadas mediante automatización previa programación de pasos de ensayo. En el banco se dispone de dos válvulas de 4 vías una que deriva el flujo de gases hacia las entradas superior/inferior del reactor, y otra a la salida que define la corriente de gases que se direcciona al cromatógrafo de gases.

Sistema de adquisición: el BDE cuenta con numerosos sensores de temperatura, y presión. Todo ello está controlado por software diseñado por el personal informático del ITQ, una imagen del Front Panel del mismo se puede observar en la Figura 3.4. Además, para el análisis de los gases permeados se dispone de un cromatógrafo de gases micro-GC Varian CP-4900 equipado con módulos Molsieve5A, Pora-Plot-Q y CP-Sil. Dicho GC se encuentra conectado al programa de control y al PC, con lo que la visualización y tratamiento de los datos puede realizarse desde el mismo PC.

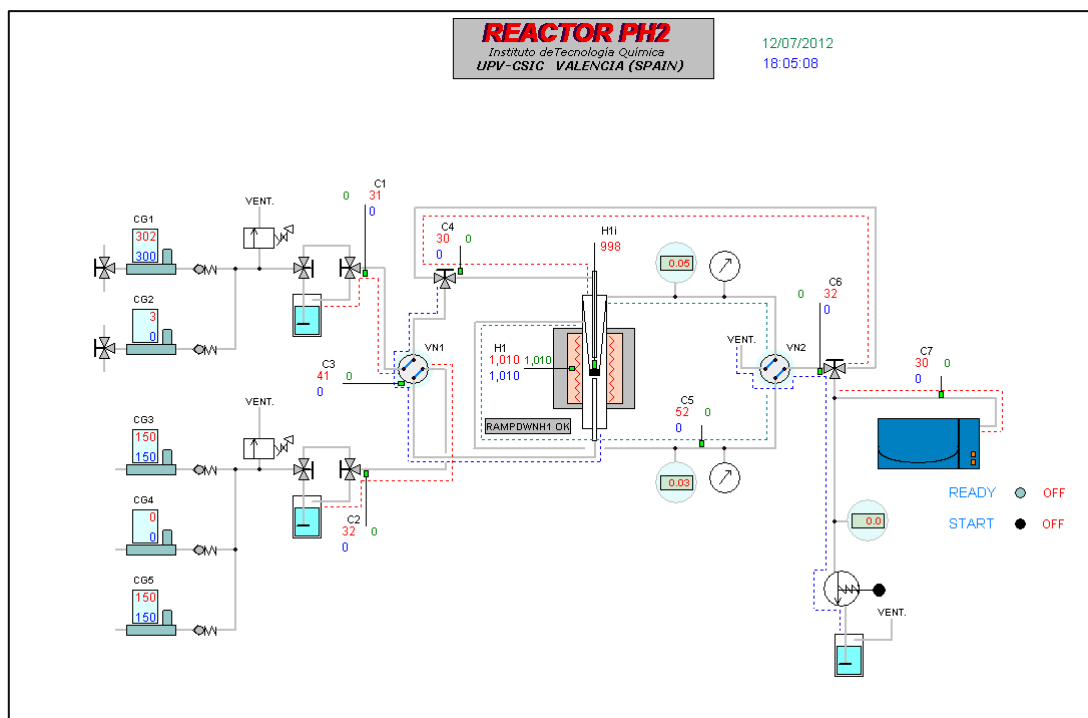


Figura 3.10: Front Panel del programa de control del Reactor PH2.

3.2.2. Montaje del reactor.

Para llevar a cabo los estudios de permeación sobre las membranas, se dispone de un reactor de laboratorio de cuarzo.

La alimentación de los gases y la disposición de los distintos elementos se realiza según la representación del montaje que se observa en la Figura 3.5. Se dispone, además de un termopar situado cerca de la superficie de la membrana en el lado de la alimentación, con el objetivo de medir la temperatura de la membrana durante los ensayos.

Para el sellado del sistema se utilizan juntas de oro.

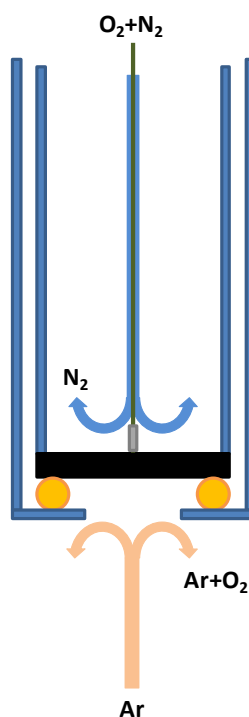


Figura 3.11: Representación del montaje de la membrana y distribución de gases en el reactor utilizado para los tests de permeación.

3.2.3. Medida de la permeación de oxígeno.

La determinación del flujo de oxígeno a través de las membranas se ha llevado a cabo mediante la inducción de un gradiente de presión parcial de oxígeno, variando el contenido de oxígeno en la alimentación, el caudal de barrido o modificando las condiciones reductoras en el lado del permeado.

Durante todos los ensayos, el caudal de la alimentación ha sido de 300 ml/min, mientras que el caudal de barrido se ha variado entre 300 y 750 ml/min. Las presiones parciales de O₂ consideradas han sido 0.21, 0.5, 0.75 y 1 atm, utilizando helio como gas diluyente para ajustar dichas concentraciones junto con una corriente de oxígeno puro.

Los gases de barrido utilizados han sido argón, dióxido de carbono y metano. En el caso del CO₂ se ha variado la concentración del mismo en los valores 0, 25, 50, 75 y 100%, utilizándolo en mezcla junto con el argón. Para el caso del metano se ha usado una corriente con un 10% de metano en argón.

Para el estudio de la variación de la permeación de la temperatura se ha considerado el rango 1000-600°C.

Previamente a la realización de los ensayos fue necesario sellar el sistema. Dicho proceso consiste en la alimentación con aire en ciertas condiciones de temperatura, realizando medidas del gas permeado en el GC hasta asegurar que la concentración de N_2 es menor al 3%. A lo largo de toda la serie de ensayos la concentración de nitrógeno se monitorizó constantemente, asegurando así un nivel de sellado correcto y, por tanto, unos resultados de permeación fiables, además de conocer en todo momento el estado de la membrana respecto a la aparición de grietas, pérdida de la densidad o roturas.

En los tests de permeación se ha realizado una corrección del flujo de oxígeno en base a las concentraciones de nitrógeno medidas en el permeado. La expresión utilizada para llevar a cabo dicha corrección es:

$$C = C_O - C_N \frac{0.2095}{0.7811} \quad (\text{Ec. 5})$$

Siendo C_O y C_N las concentraciones de oxígeno y nitrógeno en la corriente de permeado.

El flujo de oxígeno a través de la membrana, $J(O_2)$ ($\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$), se ha calculado mediante la expresión

$$J(O_2) = \frac{FC}{S} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde C es la concentración de oxígeno permeado en la corriente de barrido tras la corrección por fugas, F es el caudal de barrido ml/min y S la superficie efectiva de la membrana en cm^2 .

El equipo de medida de cromatografía de gases se calibró convenientemente antes de cada serie de ensayos haciendo uso de balas de gases de concentración conocida, permitiendo ello la obtención de los correspondientes factores de respuesta.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. Efecto del caudal de barrido.

La permeación de oxígeno está influenciada de forma muy importante por los caudales de flujo de arrastre; esto es debido principalmente a

- La reducción de la resistencia de concentración de polarización
- El incremento de la fuerza impulsora, causado por la mayor dilución del oxígeno permeado

Los resultados obtenidos justifican los planteamientos expuestos, tal como puede observarse en la Figura 4.1, puesto que la permeación de oxígeno mejora al aumentar el caudal de barrido. Los flujos de oxígeno aumentan desde 4.32 a 5.44 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ cuando se incrementa el caudal de arrastre de 300 a 750 ml/min a 1000 °C. Esta mejora en los flujos de oxígeno es más importante a altas temperaturas, tal como puede observarse en la gráfica insertada en la Figura 4.1. Cuando se utiliza un flujo de 750 ml/min de Argón, el valor de $J(\text{O}_2)$ mejora hasta un 26% a 1000 °C (en comparación con los valores medidos cuando el barrido es de 300 ml/min), mientras que la mejora relativa disminuye hasta un 8% a 750 °C.

Una menor mejora en la permeación se observa al utilizar un barrido de 400 ml/min, para este caso la mejora es de 9.6% a 1000 °C y de 4.83% a 750 °C. De este modo, queda claro que los flujos de oxígeno son mayores a mayores valores de caudal de barrido y de temperatura.

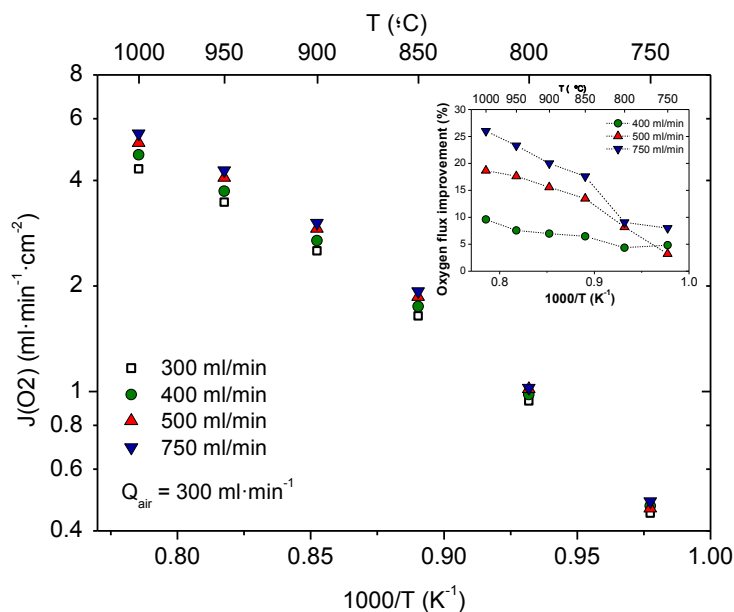


Figura 4.1: Variación de $J(O_2)$ en función de la temperatura y del caudal de barrido cuando se alimenta con aire sintético. (Inset: mejora en los flujos de oxígeno en % respecto a $Q_{Ar} = 300 \text{ ml/min}$).

Tabla 4.1: Estimación de la energía de activación aparente ($E_{a,a}$) ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $Q_{air} = 300 \text{ ml(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$

$Q_{Ar} \text{ (ml(STP)}\cdot\text{min}^{-1})$	Alta T	Baja T
300	72.13	123.05
400	76.93	123.05
500	78.00	130.57
750	80.05	130.96

Los resultados obtenidos se ajustan a un comportamiento de tipo Arrhenius con dos zonas diferenciadas: una en el rango de 1000-850°C y otra en 850-750°C. Tal como puede observarse en la Tabla 4.1, aumentando el caudal de barrido se obtienen mayores energías de activación para ambas regiones de temperatura, aunque este aumento es muy ligero en comparación con la mejora de los flujos de oxígeno.

Así pues, los procesos limitantes de la permeación de oxígeno a esas temperaturas no están influenciados de forma significativa por el caudal de barrido, puesto que no se observa una variación importante en los valores de $E_{a,a}$. Considerando el caso de la permeación de oxígeno en membranas densas con estructura de perovskita, limitada a altos valores de temperatura principalmente por la difusión de iones a través de la estructura, se puede concluir que el transporte iónico no se ve afectado por el caudal de arrastre, atribuyéndose la mejora observada a la reducción de la presión parcial de

oxígeno $p^{*}O_2$ en el lado del barrido, lo que se traduce en un aumento de la fuerza impulsora.

En la Figura 4.2 se presentan los resultados de permeación cuando se alimenta con oxígeno puro. Se observa el mismo efecto anteriormente descrito para el aumento del caudal de arrastre, puesto que a 1000°C el flujo de oxígeno aumenta de 11.88 a 13.22 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el rango de caudales de 300-750 ml/min Argón. Al igual que en los tests con alimentación con aire sintético, al disminuir la temperatura se observa una menor mejora en los flujos de oxígeno, siendo para este caso incluso menor (aproximadamente un 3%).

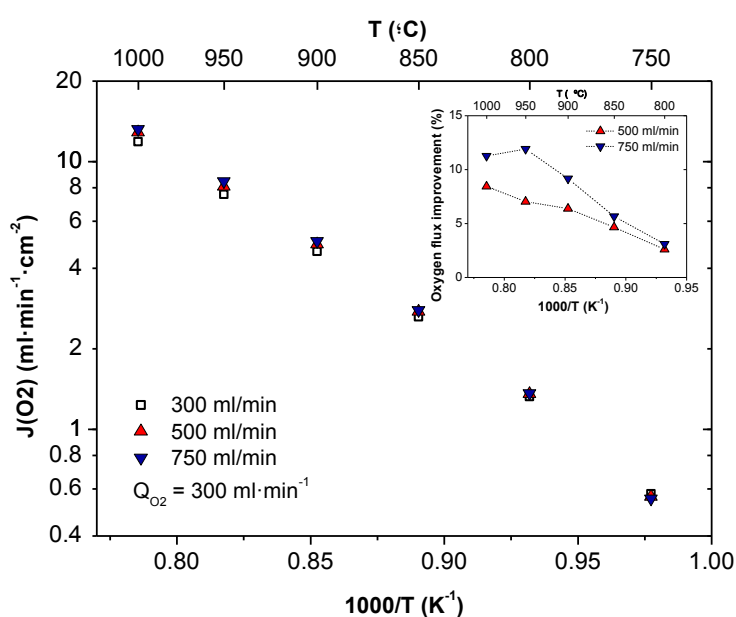


Figura 4.2: Variación de J_{O_2} en función de la temperatura y del caudal de barrido cuando se alimenta con oxígeno puro. (Inset: mejora en los flujos de oxígeno en % respecto a $Q_{Ar} = 300 \text{ ml}/\text{min}$).

4.2. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la alimentación.

La permeación de oxígeno a través de membranas MIEC está directamente relacionada a la presión parcial de oxígeno, tal como se describe en la ecuación de Wagner. Según esta expresión, queda claro que cuanto mayor diferencia entre las presiones parciales del lado de la alimentación y del barrido, se obtendrá un mayor flujo del oxígeno. De este modo, incrementando la presión parcial de oxígeno en el lado de la alimentación será de esperar un aumento en la permeación de oxígeno.

Durante la realización de estos tests, los caudales de alimentación y de barrido se mantuvieron en un valor de 300 ml/min, variando únicamente la presión parcial de oxígeno en la corriente del barrido. Esta variación se realizó utilizando diferentes diluciones de Helio y Oxígeno, considerando las siguientes presiones parciales: 0.21, 0.5 y 0.75 atm.

Utilizando helio como gas de dilución en lugar de nitrógeno mejora la difusión a través del soporte poroso. Este hecho está relacionado con el reducido tamaño molecular del helio, puesto que no produce un bloqueo de los poros y por ello el oxígeno dispone de más caminos para difundir a través del material poroso. El efecto de utilizar He en lugar de N₂ (aire sintético) puede observarse en la Figura 4.3, obteniendo mayores flujos de oxígeno en todo el rango de estudio cuando se utiliza helio.

En lo concerniente a la variación de pO_2 , el efecto de incrementar este parámetro resulta en mayores flujos de oxígeno, observando una mayor diferencia cuando se incrementa de 0.21 a 0.5 atm, que cuando se sube de 0.5 a 0.75 atm. A 1000°C se obtienen los siguientes flujos para las distintas presiones parciales de oxígeno consideradas (0.21, 0.5, 0.75 y 1 atm): 5.85, 9.33, 10.92 y 11.87 ml/cm²·min.

Tal como se ha comentado, se produce un gran salto cuando se pasa de 0.21 a 0.5 atm (+3.48 ml/min·cm²), mientras que los otros incrementos consecutivos resultan en menores diferencias (+1.59 and +0.95 ml/min·cm², respectivamente). Estas diferencias pueden deberse a una saturación de oxígeno en el soporte poroso cuando pO_2 es mayor que 0.5 atm, de este modo, mayores incrementos en la concentración de oxígeno en la alimentación implicarán menores mejoras.

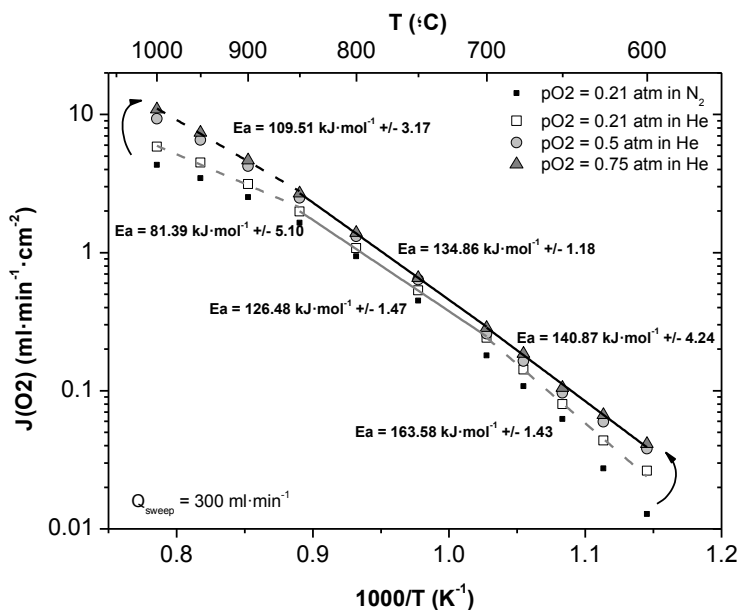


Figura 4.3: Variación de los flujos de oxígeno en función de la temperatura y del pO₂. Q_{barrido} = 300 ml/min Argon.

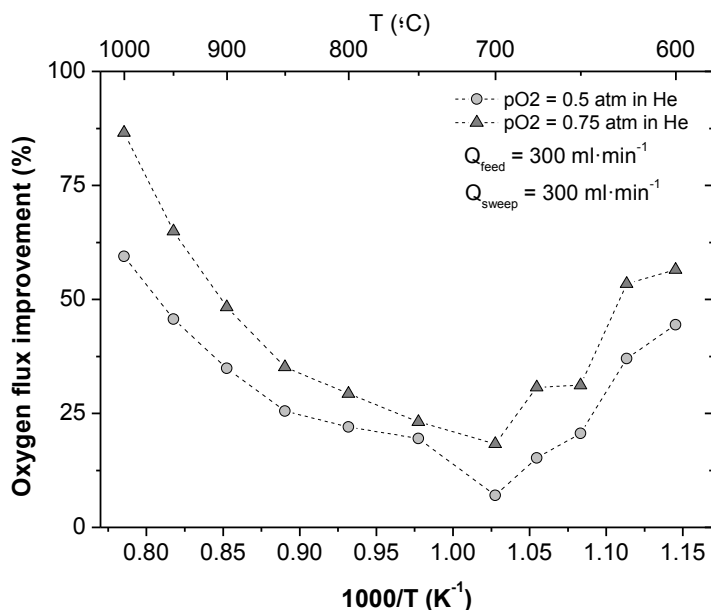


Figura 4.4: Mejora en flujos de oxígeno (con respecto a pO₂ = 0.21 atm en He) con diferentes presiones parciales de oxígeno en la alimentación. Q_{barrido} = 300 ml/min Argon.

De la observación de los resultados en la gráfica de la Figura 4.3, es posible distinguir un comportamiento tipo Arrhenius con tres zonas diferenciadas para los casos de pO₂ = 0.21 atm, mientras que para mayores valores de presión parcial el sistema presenta dos zonas. Las tres zonas observadas para los casos de 0.21 atm son:

- Alta temperatura (1000-850°C)
- Media temperatura (850-700°C)
- Baja temperatura (700-600°C)

A partir de cada una de estas tres zonas, se pueden determinar tres energías de activación aparentes, ello implicando que tres diferentes procesos están limitando la permeación en cada rango de temperatura.

Cuando se aumenta la presión parcial de oxígeno, las energías de activación en las regiones de media y baja temperatura adquieren valores similares. Este hecho se observa en la Figura 4.3, a medida que pO_2 se incrementa de 0.21 a 0.75 atm, las energías de activación correspondientes a las dos regiones antes mencionadas tienden a un valor de $\sim 130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo este el valor de la energía de activación del proceso que controla la permeación en la zona de temperatura media en todos los tests.

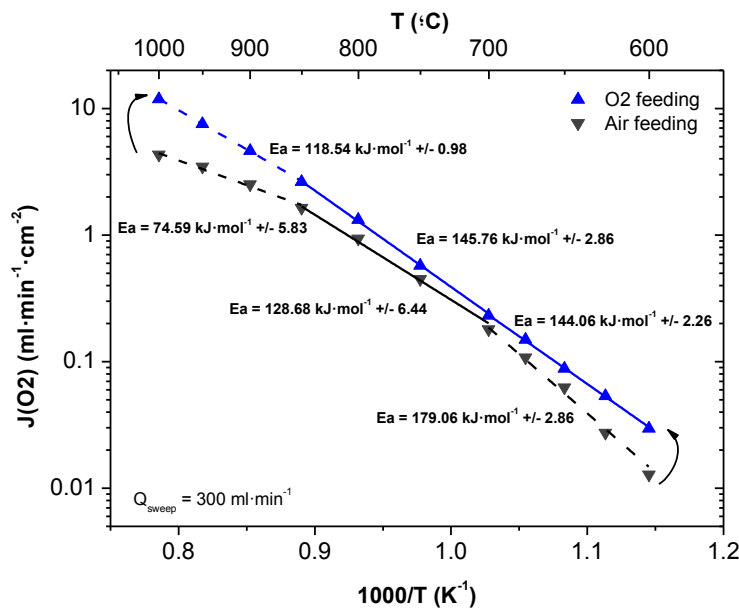


Figura 4.5: Variación de los flujos de oxígeno en función de la temperatura y del pO_2 . $Q_{\text{barrido}} = 300 \text{ ml}/\text{min}$ Argon.

Tabla 4.2: Estimación de la energía de activación aparente ($E_{a,a}$) ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $Q_{\text{air}} = 300 \text{ ml(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$

pO_2 (atm)	Alta T	Media T	Baja T
0.21 (in N ₂)	74.59	128.68	179.06
0.21 (in He)	81.39	126.48	163.58
0.75 (in He)	109.51	134.86	140.87
1	118.54	145.76	144.06

Otro punto interesante es el relacionado con la mejora en los flujos de oxígeno en función de la temperatura y de las presiones parciales de oxígeno (Figuras 4.4 y 4.6). Analizando los resultados de la Figura 4.4, donde se presentan los resultados de las mejoras de flujos de oxígeno en función de pO_2 en dilución en helio, se observa una mayor mejora a altas presiones parciales de oxígeno, obteniendo 86.6% y 59.4% de mejora cuando se alimenta a 1000°C con diluciones de 0.75 y 0.5 atm de oxígeno, respectivamente.

La mejora en $J(O_2)$ es mayor cuando la presión parcial es de 0.75 atm en todas las temperaturas consideradas. Para una pO_2 dada, la mejora del flujo presenta un mínimo a temperaturas intermedias. El comportamiento de este parámetro en función de la temperatura es similar al caso de $J(O_2)$ en función de T, en el que se distinguen tres zonas a alta, media y baja temperatura. En la región de alta temperatura, la mejora en el flujo de oxígeno decrece a medida que la T disminuye, luego a temperaturas intermedias la variación de T no afecta mucho a los valores de mejora (en todos los casos ensayados se da un mínimo a 700°C), tras el mínimo, la mejora de los flujos de oxígeno asciende de nuevo al disminuir la temperatura.

Puesto que estos valores de mejora están calculados a partir de la diferencia entre los flujos obtenidos a cada pO_2 y el de 0.21 atm como referencia, las tres regiones observadas en las Figuras 4.3 y 4.5 están claramente relacionadas con los procesos limitantes en cada uno de los rangos de temperatura.

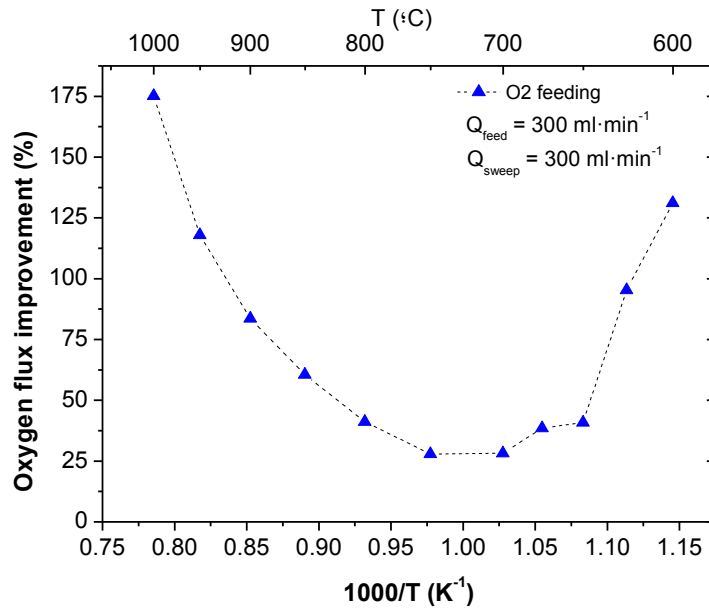


Figura 4.6: Mejora en flujos de oxígeno (con respecto a $pO_2 = 0.21$ atm en N_2) cuando se alimenta con oxígeno puro.
 $Q_{\text{barrido}} = 300$ ml/min Argon.

Este comportamiento puede explicarse atendiendo a tres fenómenos diferentes, estando todos ellos relacionados con la temperatura:

- Transiciones de fase en el material LSCF
- Difusión a través de la estructura del material
- Cinética de las reacciones de intercambio superficial

Los cambios de estructura en un material implican reordenaciones atómicas de la estructura cristalina, afectando de este modo a las vacantes de oxígeno y a la conductividad iónica. Así pues, un cambio en la estructura del material hacia una nueva fase podría producir un cambio de las propiedades del material en relación con la permeación de oxígeno (viéndose mejorada o empeorada). Se han realizado medidas de la estructura del LSCF por DRX a distintas temperaturas, y tal como puede observarse en el gráfico de la Figura 4.7, se da un cambio de fase de romboédrica a cúbica a partir de 850°C. Ello explica, pues, las diferentes energías de activación observadas en las regiones de alta temperatura en las Figuras 4.3 y 4.5 cuando se incrementa el valor de pO_2 .

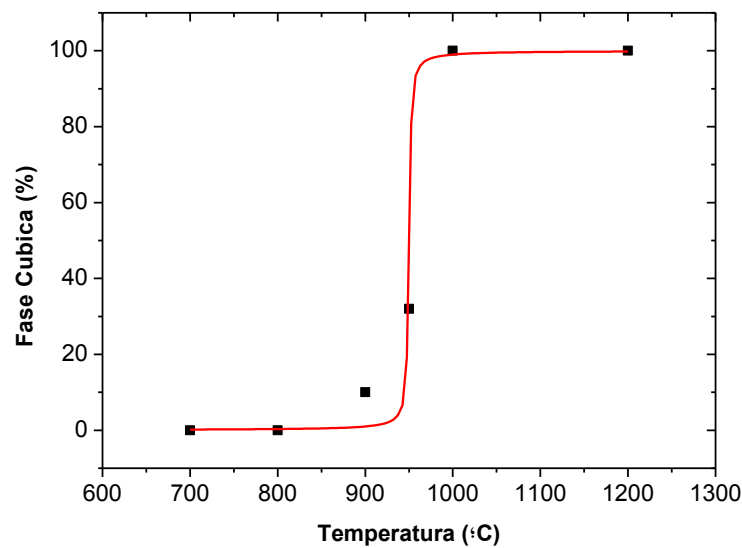


Figura 4.7: Transición de fase en una muestra de LSCF en función de la temperatura.

La difusión a través de la estructura del material se supone que limita la permeación de oxígeno en el rango 1000-700°C. En esta región, los flujos de oxígeno quedan descritos por la ecuación de Wagner:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2L} \int_{p''_{O_2}}^{p'_{O_2}} \sigma_{amb}(p_{O_2}) d \ln p_{O_2} \quad (\text{Ec. 7})$$

De este modo, queda claro que los flujos de oxígeno serán mayores al incrementar la temperatura y el gradiente de p_{O_2} . Este hecho se ha observado con los mayores valores de mejora de $J(O_2)$ en el rango 750-1000°C.

La cinética de las reacciones de intercambio superficial están relacionadas de forma significativa con la temperatura, de manera que son menores a menores valores de temperatura. Para el rango de baja temperatura, donde la cinética limita la permeación de oxígeno, es posible ajustar los flujos de oxígeno a la expresión

$$r = kP_{O_2}^n \quad (\text{Ec. 8})$$

De este modo, a bajas temperaturas, un incremento en la presión parcial de oxígeno en la alimentación supone un gran aumento en el valor de r , estando ésta directamente relacionada con el gradiente de p_{O_2} . Este hecho se confirma observando las gráficas de las Figuras 4.4 y 4.6, al determinarse un aumento en la mejora de $J(O_2)$

por debajo de 700°C, región en la que la permeación está principalmente limitada por la cinética de intercambio superficial.

En conclusión, en el rango de temperaturas de 1000-750°C, la permeación de oxígeno está principalmente limitada por el transporte de iones a través de la perovskita, y también afectada por el cambio de fase a 850°C. A temperaturas por debajo de 700°C, el proceso limitante es la reacción de intercambio superficial, estando muy positivamente influenciada por el incremento de la presión parcial de oxígeno en la alimentación. En el rango 800-700°C, se tiene una zona de transición entre un proceso limitante y otro.

Al operar a altos valores de p_{O_2} , se obtiene una misma energía de activación en el rango 850-600°C, esto puede explicarse asumiendo que a altas presiones parciales de oxígeno la cinética de intercambio superficial no limita a temperaturas bajas (700-600°C), debido al elevado flujo de O_2 asociado a este proceso cuando Δp_{O_2} es muy elevada. De este modo, con altos valores de presión parcial de oxígeno en la alimentación, el transporte a través de la membrana se convierte en el proceso limitante en el rango 850-600°C.

4.3. Efecto del contenido en CO_2 en la corriente de barrido.

Se han llevado a cabo diferentes tests variando la concentración de dióxido de carbono en el barrido, con el objetivo de estudiar la permeación bajo estas condiciones. Se varió el contenido de CO_2 en el barrido en el rango 0-100%. Dicho estudio se ha realizado a dos temperaturas diferentes, 900 y 1000°C, alimentando con aire sintético (300 ml/min) y utilizando distintas mezclas de Ar/ CO_2 en la corriente del barrido (300 ml/min).

En la Figura 4.8 se presentan los resultados de permeación para los casos estudiados. A 900°C el flujo de oxígeno disminuye a medida que se aumenta la concentración de dióxido de carbono. $J(O_2)$ disminuye de 2.98 a 1.94 $ml \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$, estabilizándose en este valor cuando el contenido en CO_2 es del 75%. Esta diferencia representa una caída del flujo de un 31.5%. La razón de esta disminución no está relacionada con la carbonatación de la superficie, ya que a estas temperaturas no son estables, sino que se debe a un fenómeno físico de adsorción competitiva del CO_2 y O_2 sobre la superficie de la membrana. Como último paso en el proceso de permeación, el

oxígeno necesita adsorberse sobre la superficie antes de que la reacción de intercambio superficial tenga lugar. Una vez el oxígeno molecular ha liberado cuatro electrones, se desorbe de la superficie y se difunde hacia la corriente del barrido, dejando una zona libre para la adsorción de más moléculas de oxígeno formadas a causa del transporte iónico a través de la perovskita y la posterior descarga de electrones. Sin embargo cuando existen moléculas de CO_2 en la corriente de barrido, estas presentan una afinidad por adsorberse sobre la superficie de la membrana, siendo esta unión más fuerte que la del oxígeno. De este modo, la adsorción del dióxido de carbono resulta en una disminución de la superficie disponible en la membrana para que se lleven a cabo las reacciones de intercambio superficial, y derivando ello finalmente en una disminución de la permeación de oxígeno.

Según puede observarse en la Figura 4.8, el flujo de oxígeno cae a medida que se aumenta el contenido en CO_2 hasta un valor de aproximadamente $2 \text{ ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$, esto ocurre cuando el porcentaje de dióxido de carbono es de 75%, no cayendo más a pesar de aumentar el porcentaje hasta el 100%. Ello se debe debido a que a la concentración de 75% de CO_2 se llega a un máximo de capacidad de adsorción de moléculas carbónicas para la temperatura dada de 900°C .

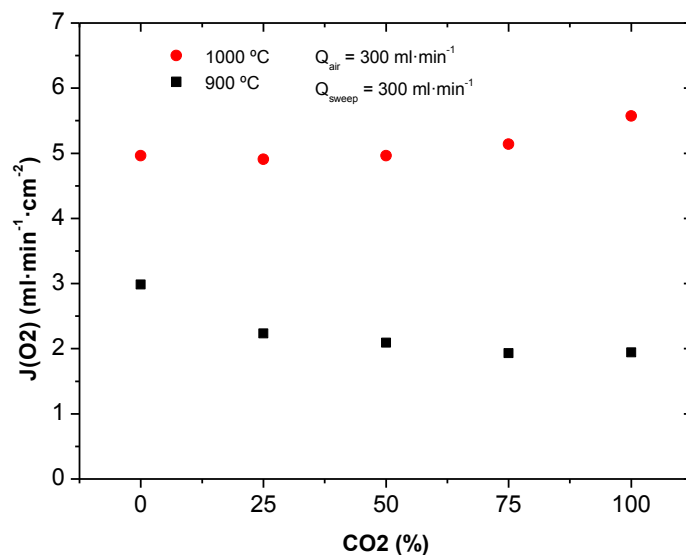


Figura 4.8: Flujos de oxígeno a diferentes concentraciones de CO_2 en la corriente del barrido.

La situación es la opuesta cuando se opera a una temperatura de 1000°C , presentando un aumento del flujo de oxígeno a medida que se incrementa el contenido

de CO₂ en la corriente de barrido. Para explicar este fenómeno se plantean las siguientes hipótesis:

- La constante de adsorción del CO₂ sobre la superficie de la membrana disminuye con la temperatura, por lo que no existe adsorción competitiva a 1000°C
- El dióxido de carbono posee mejores propiedades como gas de barrido que el argón, por lo que una vez eliminada la limitación por adsorción competitiva, a mayor porcentaje de CO₂ en el barrido, mayor permeación por las mejores condiciones hidrodinámicas.

4.4. Influencia de la capa catalítica.

Se depositó una capa catalítica de 15 micras de espesor sobre la superficie de la membrana densa correspondiente al lado del barrido, con el fin de mejorar la permeación de oxígeno. Esta modificación de la superficie se realizó mediante serigrafía, utilizando un promotor de porosidad en la tinta. El catalizador considerado para los tests consiste en un polvo de LSCF en el que se ha añadido paladio en una cantidad de 5% en peso. Tras la impregnación de la capa catalítica, ésta fue calcinada durante 2 horas a una temperatura de 970°C.

Al alimentar con aire sintético, la membrana activada muestra mayores valores de flujo de oxígeno. Este aumento es mayor a bajas temperaturas, confirmando así el efecto de mejora de la adición de un catalizador sobre las reacciones de intercambio superficial. En la Figura 4.9 se muestran los resultados para el test con aire sintético, alcanzando una mejora de flujo de oxígeno del 66.8% respecto de la membrana no activada a 650°C, mientras que a 950°C la mejora es sólo del 8.8%.

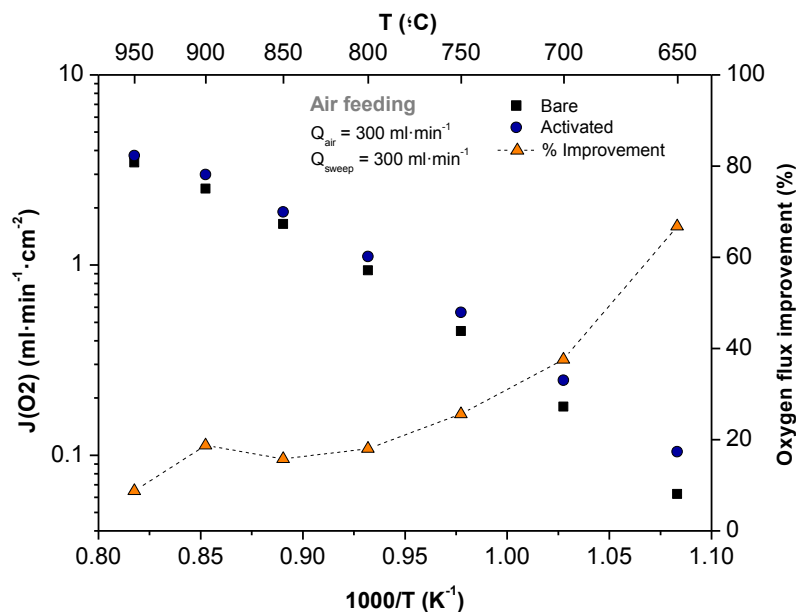


Figure 4.9: Comparativa de los flujos de oxígeno obtenidos para las membranas activada y no activada en función de la temperatura. En el eje secundario se representa el porcentaje de mejora. $Q_{\text{aire}}=300$ ml/min, $Q_{\text{barrido}}=300$ ml/min.

También se ha estudiado la influencia de variar el caudal de barrido en la membrana activada, comparando posteriormente estos resultados con los obtenidos en la membrana no activada, dichos resultados se muestran en la Figura 4.10. Tal como puede observarse para todos los casos de caudal, la mejora en los flujos de oxígeno es idéntica en el rango 950-700°C, mientras que a 650°C la mejora es mayor cuando se usan caudales más elevados, siendo de 66.8% a 300 ml/min y de 117.7% a 750 ml/min. La razón principal es que en los rangos de baja temperatura la permeación está mayoritariamente limitada por las reacciones de intercambio superficial, las cuales se ven favorecidas por la activación catalítica. Aumentando el caudal de barrido sobre una superficie que presenta una alta tasa de formación de O₂ se favorece la desorción de las moléculas de oxígeno, de este modo se aumenta el gradiente de p_{O_2} y la difusión a través de la membrana densa.

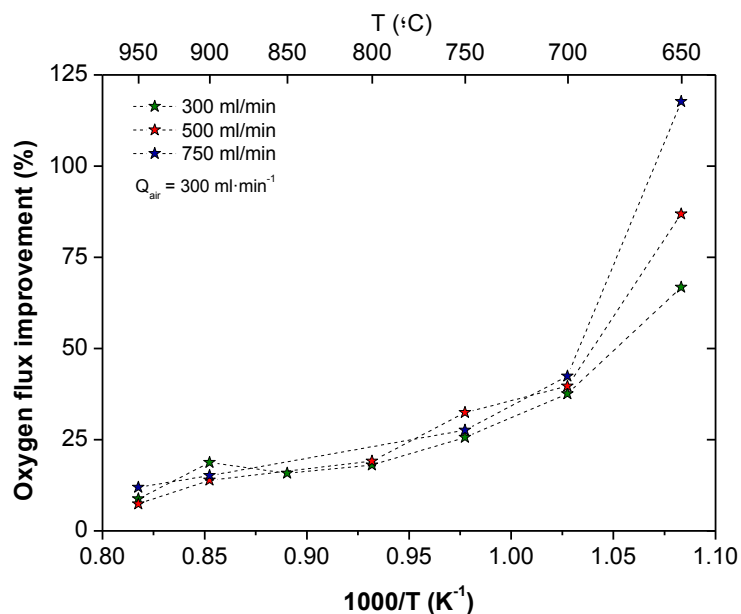


Figura 4.10: Mejora en los flujos de oxígeno en función del caudal de barrido para la membrana activada con respecto a la membrana no activada.

Los resultados obtenidos al alimentar con oxígeno puro son muy similares a los obtenidos con aire en relación con la mejora de los flujos de oxígeno respecto a la membrana no activada. A 950°C se obtiene una mejora del 6.9% mientras que a 650°C ésta es del 61.02%. No obstante, la mejora relativa de $J(O_2)$ es menor cuando se utiliza oxígeno puro como alimentación, ya que para el caso observado en la Figura 4.11 se ha utilizado un caudal de arrastre de 750 ml/min, obteniendo similares mejoras que para el caso de alimentación con aire y 300 ml/min de argón.

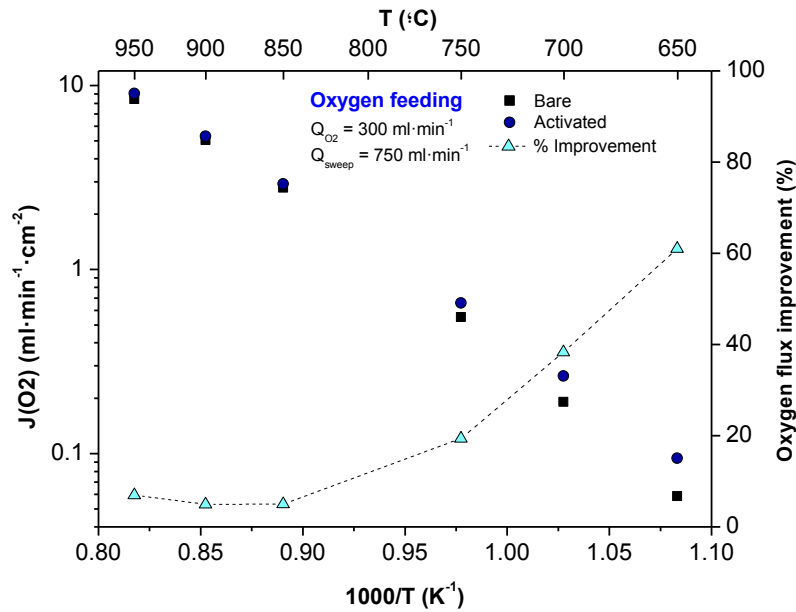


Figura 4.11: Comparativa de los flujos de oxígeno obtenidos para las membranas activada y no activada en función de la temperatura. En el eje secundario se representa el porcentaje de mejora. $Q_{O_2}=300$ ml/min, $Q_{barrido}=750$ ml/min.

Tal como se ha descrito, el procedimiento de activación de la membrana consiste en una impregnación mediante serigrafía y un posterior calcinado de la capa catalítica para optimizar la deposición de esta sobre la membrana, y que presente un buen grado de agregación de las partículas y de porosidad.

No obstante, al estar las partículas de Pd incluidas en la pasta, las elevadas temperaturas de calcinación pueden producir una fusión de dichas partículas, lo que resulta en coalescencia y en una pérdida de la dispersión y de actividad de la capa catalítica.

Con el objetivo de evitar estos efectos y obtener mejores valores de permeación de oxígeno, se realizó una deposición de una capa porosa de LSCF, calcinando a 1060°C durante 2 horas para posteriormente realizar una infiltración de partículas de paladio. Dicha infiltración se efectuó mediante la adición de gotas de una disolución de nitrato de paladio (II) al 5% en acetona sobre la capa porosa de LSCF. Los ensayos de permeación se llevaron a cabo en el rango de temperaturas 725-600°C, centrándose así en la zona de baja temperatura mayoritariamente limitada por las reacciones de intercambio superficial, y evitando una exposición de las partículas de paladio a altas temperaturas que pudiesen provocar su coalescencia.

En la Figura 4.12 se muestran los resultados obtenidos para los tres tipos de membrana estudiados (no activada, activada y activada por infiltración) en el rango de temperaturas 750-600°C. Mediante la infiltración de la capa de LSCF se consiguen

mejores resultados que con la membrana no activada, pero menores que los obtenidos con la membrana activada convencionalmente. Ello puede deberse en gran medida a una deficiente dispersión de la fase activa en la capa porosa. Así pues, el método utilizado para llevar a cabo la infiltración no es el más adecuado para conseguir capas catalíticas con alta actividad.

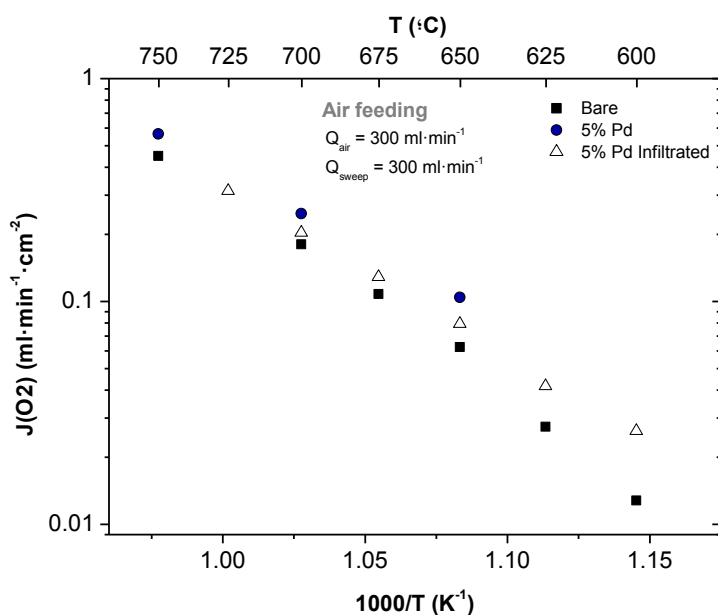


Figure 4.12: Comparación de valores de permeación de oxígeno para los casos de membrana no activada, y activada por el método convencional y por infiltración.

4.5. Efecto de atmósfera reductora en el lado del barrido.

La permeación de oxígeno es más elevada con ambientes reductores en el lado del barrido, ya que la cinética de intercambio superficial, la fuerza impulsora (Δp_{O_2}) y la conductividad electrónica mejoran considerablemente bajo estas condiciones. Así pues, se han realizado ensayos de permeación considerando un contenido del 15% de metano en argón en la corriente del arrastre. Sin embargo, trabajar bajo condiciones altamente reductoras puede causar la expansión del material, con la consecuente generación de tensiones internas y roturas que finalmente causan la degradación de la membrana.

Los tests se han llevado a cabo utilizando un caudal de 300 ml/min conteniendo un 15% de metano en argón considerando el mismo rango de temperaturas que el resto de experimentos. Tal como puede observarse en la Figura 4.13, a 1000°C se obtiene un flujo de oxígeno de $10.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ cuando se utiliza metano diluido, mientras que se tienen $4.32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ cuando se utiliza argón. Esta diferencia representa una mejora del 143.1%. A medida que se disminuye la temperatura la mejora del flujo es menor. El test se interrumpió tras ensayar el sistema a 800°C debido a la rotura de la membrana, por lo que no fue posible obtener más datos.

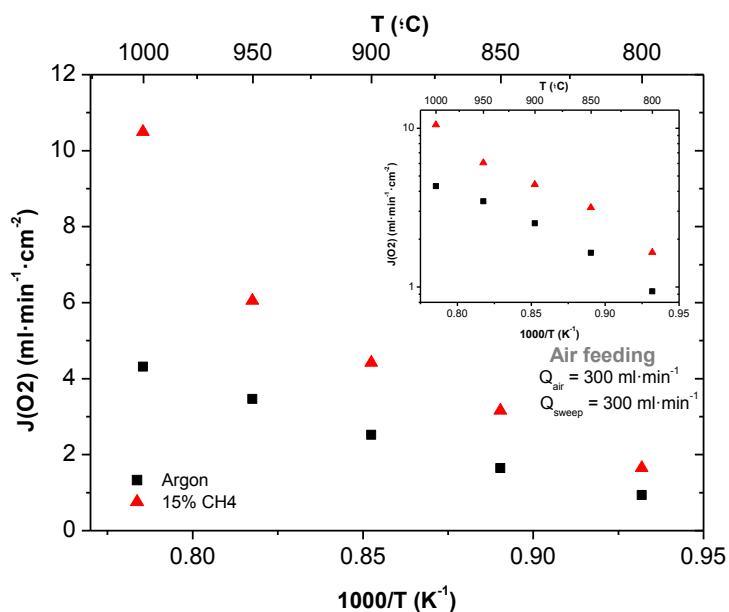


Figura 4.13: Variación del flujo de oxígeno en función de la temperatura y del tipo de barrido. (Inset: resultados en escala logarítmica).

Observando el inset de la Figura 4.13 es posible estimar para ambos casos el valor de la energía de activación, atendiendo a este parámetro se deduce que la adición de metano a la corriente de barrido no afecta de una manera importante a los procesos que limitan la permeación de oxígeno, ya que no se observan diferencia significativas entre los dos casos estudiados en el rango de temperatura estudiado.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones generales.

Con el presente Proyecto se ha conseguido realizar un estudio completo de permeación sobre membranas asimétricas de LSCF. Se ha realizado una amplia variación de parámetros con el objetivo de caracterizar las variables principales que afectan a la permeación de oxígeno en materiales de LSCF.

El estudio del sistema mediante diferentes condiciones de temperatura, caudal de gas de barrido, presión parcial de oxígeno en la alimentación, contenido de CO₂ y CH₄ en la corriente de barrido, y la activación de la superficie de la membrana con capas catalíticas de LSCF con un contenido en 5% en peso de Pd, ha permitido la realización de un análisis exhaustivo del cual se han obtenido las siguientes conclusiones principales:

- Mejora del flujo de oxígeno al incrementar el caudal de barrido, aumentando de 11.88 a 13.22 ml·min⁻¹·cm⁻² en el rango de caudales de 300-750 ml/min y obteniendo las mayores mejoras a alta temperatura (1000-850°C)
- Incremento considerable de la permeación al aumentar la presión parcial de oxígeno en la alimentación, obteniendo a 1000°C los siguientes flujos de oxígeno al variar p_{O_2} : 5.85, 9.33, 10.92 y 11.87 ml/ min·cm² a 0.21, 0.5, 0.75 y 1 atm, respectivamente.
- Confirmación de cambio de fase para el LSCF a 850°C, pasando de romboédrica a cúbica.
- Disminución del flujo de oxígeno al trabajar en ambientes con alto contenido en CO₂ en el lado del barrido a 900°C, debido a procesos de adsorción competitiva entre el CO₂ y el O₂. Caída del flujo en un 31.5%, pasando de 2.98 a 1.94 ml·cm⁻²·min⁻¹.
- Aumento de la permeación de oxígeno a 1000°C con altas concentraciones de CO₂ en el barrido, pudiendo deberse a (i) disminución de la constante de

adsorción de CO₂ con la temperatura y (ii) mejores propiedades del CO₂ como gas de barrido que el argón.

- Mejora del rendimiento de permeación bajo condiciones reductoras (obteniendo 10.5 ml·min⁻¹·cm⁻² cuando se utiliza metano diluido, frente a 4.32 ml·min⁻¹·cm⁻² cuando se utiliza argón), con una pérdida de la estabilidad química de la membrana por debajo de 800°C, resultando en una rotura del sistema.
- Reacciones de intercambio superficial mejoradas por la activación mediante capa catalítica, hasta aproximadamente un 70% de mejora en los flujos de oxígeno a baja temperatura.

En resumen, teniendo en cuenta las imitaciones del LSCF en comparación con otras perovskitas como el BSCF, los flujos obtenidos confirman que las membranas asimétricas de LSCF poseen una alta potencialidad para aplicaciones de transporte de oxígeno, especialmente si se trabaja en atmósferas reductoras o con alto contenido en CO₂.

5.2. Estrategias de optimización y experimentación.

Con los resultados obtenidos se pueden definir estrategias de experimentación para avanzar en el conocimiento de los parámetros que controlan la permeación en los materiales de LSCF, y con el fin último de obtener mayores flujos de oxígeno, incrementando también la estabilidad química y mecánica del sistema.

Las principales líneas en las que se debería orientar la investigación en vistas a estudiar y mejorar las propiedades anteriormente mencionadas son:

- Estudio de la composición y estequiometría óptimas de la perovskita de LSCF con mejores propiedades MIEC y estabilidad química y mecánica
- Investigación y desarrollo de membranas soportadas, reduciendo el espesor de la capa densa mediante procesos de deposición viables técnicamente
- Análisis de catalizadores y sistemas catalíticos que aporten mejores resultados de permeación principalmente a temperaturas inferiores (< 600°C)

- Estudio de la aplicación de las membranas LSCF en reacciones de interés industrial (producción de gas de síntesis, HCN, HNO₃, C₂,...)

CAPÍTULO 6: REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

-
- 1 M. Pilar Lobera, José M. Serra, Søren P. Foghmoes, Martin Søgaaard, Andreas Kaiser. ***On the use of supported ceria membranes for oxyfuel process/syngas production.*** Journal of Membrane Science, Volumes 385–386, 1 December 2011, Pages 154-161
 - 2 J. Caro, T. Schiestel, S. Werth, H. Wang, A. Kleinert, P. Kölsch. ***Perovskite hollow fibre membranes in the partial oxidation of methane to synthesis gas in a membrane reactor.*** Desalination, 199 (2006), pp. 415–417
 - 3 Louis Olivier, Stéphane Haag, Claude Mirodatos, Andre C. van Vee. ***Oxidative coupling of methane using catalyst modified dense perovskite membrane reactors.*** Catalysis Today, Volume 142, Issues 1–2, 15 April 2009, Pages 34-41
 - 4 Heqing Jiang, Zhengwen Cao, Steffen Schirrmeyer, Thomas Schiestel, Jürgen Caro. ***A Coupling Strategy to Produce Hydrogen and Ethylene in a Membrane Reactor.*** Angewandte Chemie International Edition, Volume 49, Issue 33, pages 5656–5660, August 2, 2010
 - 5 M. Pilar Lobera, Sonia Escolástico and José M. Serra. ***High Ethylene Production through Oxidative Dehydrogenation of Ethane Membrane Reactors Based on Fast Oxygen-Ion Conductors.*** ChemCatChem 2011, 3, 1503-1508
 - 6 M.P. Lobera, S. Valero, J.M. Serra, S. Escolástico, E. Argente, V. Botti. ***Optimization of ODHE membrane reactor based on mixed ionic electronic conductor using soft computing techniques.*** Chemical Engineering Science, Volume 66, Issue 24, 15 December 2011, Pages 6308-6317
 - 7 Javier Pérez-Ramírez, Bent Vigeland. ***Perovskite Membranes in Ammonia Oxidation: Towards Process Intensification in Nitric Acid Manufacture.***

Angewandte Chemie International Edition. Volume 44, Issue 7, pages 1112–1115, February 4, 2005

8 Shumin Sun, M. Rebeilleau-Dassonneville, Xuefeng Zhu, Wenling Chu, Weishen Yang. **Ammonia oxidation in $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane reactor**. Catalysis Today, Volume 149, Issues 1–2, 15 January 2010, Pages 167-171

9 Weishen Yang, Haihui Wang, Xuefeng Zhu and Liwu Lin. **Development and Application of Oxygen Permeable Membrane in Selective Oxidation of Light Alkanes**. Topics in Catalysis, 2005, Volume 35, Numbers 1-2, Pages 155-167

10 J. Emsley. **Oxygen, Nature's Building Blocs: An A-Z guide to the elements**. Oxford University Press. Oxford. England, UK, 2001.

11 H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf. **Dense ceramic membranes for oxygen separation**. in: A.J. Burggraaf, L. Cot (Eds.), Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996, p. 435.

12 **Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente – VII. Die Gesetze der Krystallochemie**. V.M. Goldschmidt, Skr. Nor. Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-Nat. Kl. 8 (1926).

13 Z. L. Wang. **Functional and smart materials**. Plenum Press, New York (1998).

14 S. Stolen et al. **Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport**. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 8, n°4 (2006) 429-447.

15 Li et al. **Formability of ABO_3 perovskites**. J. of Alloys and Compounds, 372 (2004) 40-48.

16 J.-C. Boivin. **Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors**. Int. J. of Inorg. Mat. vol. 3 (2001) 1261-1266.

17 Y. Teraoka et al. **Mixed ionic-electronic conductivity of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskite-type oxides**. Mater. Res. Bull. 23, (1988) 51-58.

18 J. C. Boivin et al. **Recent material development in fast oxide ion conductors**. Chem. Mater., vol. 10 (1998) 2870-2888.

19 Cherry et al. **Oxygen ion migration in perovskite-type oxides**. J solid state chem., vol. 118 (1995) 125-132.

20 R.L. Cook and A.F. Sammells. **On the systematic selection of perovskite solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells**. Solid State Ionics, vol. 45 (1991) 311-321.

- 21 A. Petric et al. **Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes.** Solid State Ionics, vol. 135 (2000) 719-725.
- 22 A. Mineshige et al. **Introduction of A-site deficiency into $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ and its effect on structure and conductivity.** Solid State Ionics, vol. 176 (2005) 1145-1149.
- 23 C.-Y. Tsai et al. **Dense perovskite, $La_{1-x}A'_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($A'=Ba, Sr, Ca$), membrane synthesis, applications, and characterization.** J. Am. Ceram. Soc., vol. 81 (1998) 1437-1444.
- 24 J.W. Stevenson et al. **Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($M=Sr, Ba, Ca$).** J. Electrochem. Soc., vol. 143 (1996) 2722-2729.
- 25 H.J.M. Bouymeester and S. McIntosh. **Mixed ionic-electronic conductiong perovskites.** Proceedings of the 26th Symposium on Materials Science: Solid State Electrochem., 2005.
- 26 J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa. **Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation.** Journal of Membrane Science 320 (2008) 13-41
- 27 S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenber. **Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Membranes.** Journal of Membrane Science 377 (2011) 198-205
- 28 O. Büchler, J.M. Serra, W.A. Meulenber, D. Sebold, H.P. Buchkremer. **Preparation and properties of thin $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates.** Solid State Ionics 178 (2007) 91-99.
- 29 E. Gregorová, W. Papst, I. Bohancencko. **Characterization of different starch types for their application in ceramic processing.** J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 1301-1309.
- 30 W. Schafbauer, R. Kauert, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer. **Tape casting of anode substrate for SOFCs.** CD-ROM Proc. of the 8th Europ. SOFC Forum, Poster B0512, 30.06-04.07.2008, Lucerne, Switzerland.
- 31 Chiung-Hsun Chen, Chun-Liang Chang, Bing-Hwai Hwang. **Electrochemical and microstructure characteristics of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) cathodes**

prepared by citrate precursor method for SOFCs. Materials Chemistry and Physics
115 (2009) 478–482.