



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01D 71/02 (2006.01) **C01B 13/02** (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/070505

(22) Fecha de presentación internacional:
30 de junio de 2015 (30.06.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201430991 1 de julio de 2014 (01.07.2014) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Ctro. Apoyo a la Innovación, la Investigación y la Transferencia de Tecnología, CTT, Edf. 6G, Camino de la Vera, S/N, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **SERRA ALFARO, José Manuel**; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, E-46022 Valencia (ES). **GARCÍA FAYOS, Julio**; Instituto de Tecnología Química

(ITQ), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, E-46022 Valencia (ES). **NAVARRETE ALGABA, Laura**; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, E-46022 Valencia (ES). **VERT BELENGUER, Vicente Bernardo**; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus UPV, Avda. de los Naranjos, s/n, Edificio 6C, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CATALYTIC LAYER AND USE THEREOF IN OXYGEN-PERMEABLE MEMBRANES

(54) Título : CAPA CATALÍTICA Y SU USO EN MEMBRANAS PERMEABLES AL OXIGENO

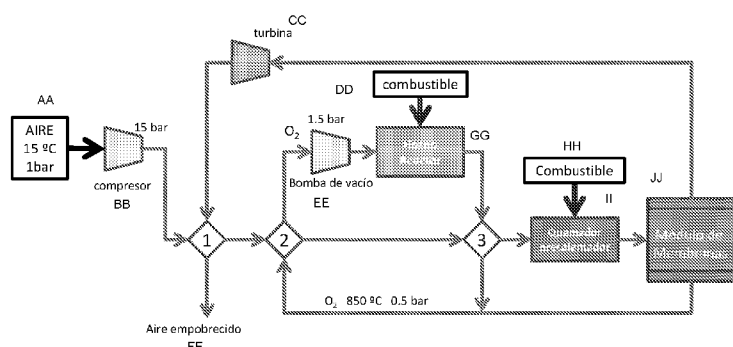


Fig. 1

AA Air 15°C 1bar
BB compressor
CC turbine
DD fuel
EE Vacuum pump
FF Depleted air
GG Reactor Furnace
HH Fuel
II Preheater Burner
JJ Membrane module

(57) Abstract: The invention relates to a catalytic activation layer for use in oxygen-permeable membranes, which can comprise at least one porous structure formed by interconnected ceramic oxide particles that conduct oxygen ions and electronic carriers, where the surface of said particles that is exposed to the pores is covered with nanoparticles made from a catalyst, the composition of which corresponds to the following formula: $A_{1-x-y}B_xC_yO_r$ where: A can be selected from Ti, Zr, Hf, lanthanide metals and combinations thereof; B and C are metals selected from Al, Ga, Y, Se, B, Nb, Ta, V, Mo, W, Re, Mn, Sn, Pr, Sm, Tb, Yb, Lu and combinations of same; and A must always be different from B. $0.01 < x < 0.5$; $0 < y < 0.3$.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una capa de activación catalítica para su uso en membranas permeables al oxígeno, que puede comprender, al menos, una estructura porosa formada por partículas de óxidos cerámicos unidas entre sí que conducen iones oxígeno y portadores electrónicos, donde la superficie de dichas partículas expuesta a los poros está recubierta de nanopartículas hechas

[Continúa en la página siguiente]

de un catalizador



ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

cuya composición tiene la siguiente fórmula: $A_{1-x-y}B_xC_yO_R$ donde : A puede estar seleccionado entre Ti, Zr, Hf, metales lantánidos y combinaciones de los mismos; B y C son metales seleccionados entre Al, Ga, Y, Se, B, Nb, Ta, V, Mo, W, Re, Mn, Sn, Pr, Sm, Tb, Yb, Lu y combinaciones de los mismos; A siempre debe ser diferente de B. $0,01 < x < 0,5$; $0 < y < 0,3$.

CAPA CATALÍTICA Y SU USO EN MEMBRANAS PERMEABLES AL OXIGENO**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de las membranas de separación de gases. Específicamente, se refiere a una nueva capa de activación catalítica y su uso en una membrana permeable al oxígeno basada en materiales cerámicos conductores de iones a altas temperaturas y resistente a la operación en presencia CO_2 y otros gases ácidos como SO_2 . Por tanto, su uso se orienta principalmente a procesos de oxidación en los que se utiliza un flujo enriquecido en comburente (oxígeno) para obtener temperaturas de llama elevadas, mejorar la combustión o bien para evitar el contacto de N_2 con los productos del proceso. Un ejemplo es el uso en centrales térmicas de oxidación en las que los gases de combustión se pueden usar como corrientes de arrastre en el módulo de la membrana. Este concepto de central térmica hace posible disminuir al mínimo las emisiones de CO_2 y NO_x .

Estado de la técnica anterior a la invención

La oxidación consiste en la utilización de una corriente de O_2 de elevada pureza como comburente en lugar de aire, como se realiza en los procesos de combustión convencionales, alcanzando de esta forma temperaturas de llama más elevadas con menor consumo de combustible y logrando así mejorar la combustión. El uso de comburentes ricos en oxígeno hace posible obtener gases de combustión con una composición que consiste principalmente en CO_2 y vapor de agua. La elevada concentración de CO_2 de los gases de salida en el proceso de oxidación facilita la potencial separación del mismo. De hecho, este proceso de oxidación en plantas térmicas o intensivas en el uso de energía hace posible producir energía eléctrica o productos industriales a partir de combustibles fósiles minimizando la emisión de CO_2 , siendo tecnológica y económicamente factible gracias a su integración con tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 . Estos procesos presentan eficiencias energéticas elevadas, lo que permite reducir el consumo de combustible y disminuir el tamaño de las unidades y equipos industriales. Igualmente, en el caso de realizar la combustión únicamente con oxígeno en lugar de aire y no alimentar N_2 al horno,

reactor o caldera, se consigue reducir considerablemente las emisiones de NO_x . Por lo tanto, este proceso presenta la ventaja de facilitar la separación y captura de CO_2 , que puede ser posteriormente licuado, transportado y almacenado o utilizado en otros procesos industriales. Este concepto de proceso de combustión permite reducir al

5 mínimo las emisiones de CO_2 y de NO_x , así como aumentar substancialmente la eficiencia energética del proceso. Ejemplos de industrias intensivas en el uso de energía que necesitan el uso de oxígeno son la industria del vidrio, incineradoras, manufactura de fritas, esmaltes y colorificios, metalurgia, siderurgia, industria química, de refino y petroquímica. Uno de los sectores industriales en los que el uso de oxígeno

10 hace posible la oxicomcombustión es el de fusión de vidrios y fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos. En este tipo de industrias, la necesidad de alcanzar temperaturas superiores a los 1500 °C en el interior de los hornos, para poder así fundir la mezcla de materias primas que se introduce, se consigue usando oxígeno en vez de aire en los quemadores de gas natural.

15 Esencialmente, la oxicomcombustión consiste en la combustión de un combustible con oxígeno. El oxígeno que se alimenta al horno, al reactor o a la caldera en condiciones de elevada pureza, se obtiene previamente mediante un proceso de separación del oxígeno el aire.

20 Las membranas de oxígeno también pueden aplicarse en el enriquecimiento del aire, de manera que se aumenta la concentración de oxígeno de 21% a valores superiores, típicamente por encima del 24%. Este aumento en la concentración es necesario en determinados procesos de combustión o de conversión química en los que el poder

25 calorífico del producto a tratar, generalmente un combustible, es insuficiente como para mantener unas condiciones adecuadas de operación. Un ejemplo típico del enriquecimiento es el uso en cementeras que utilizan combustibles alternativos o incineran residuos durante la manufactura del clínker.

30 La oxicomcombustión apunta a ser una de las tecnologías más económicas para la captura de CO_2 , siendo su principal inconveniente la elevada demanda de O_2 que presenta y el coste que la obtención de éste conlleva. El gran reto de esta tecnología se encuentra en la producción de O_2 para lograr suministrar las elevadas cantidades que se requieren.

35

Actualmente, las únicas tecnologías disponibles a escala industrial capaz de producir grandes volúmenes de O_2 son la destilación criogénica del aire y las instalaciones de absorción en columnas de absorbentes sólidos (PSA-VPsA), ésta última con menores capacidades de producción y generación con menores purezas del oxígeno, generalmente inferiores al 95% en volumen. El inconveniente que presenta la destilación criogénica del aire es su elevado consumo energético. Para el caso de una central térmica este consumo puede llegar a suponer el 15% de su producción eléctrica, penalizando un 10% la eficiencia global de la planta. Una alternativa muy interesante y con la que se espera reducir la pérdida de eficiencia global en la planta de oxidación hasta el 5%, es el uso de membranas densas cerámicas basadas en materiales conductores del ión oxígeno que permiten separar oxígeno a alta temperatura con una pureza teórica del 100%.

El transporte de oxígeno a través de las membranas requiere temperaturas superiores a 600°C para alcanzar permeabilidades técnicamente competitivas. El transporte del ión oxígeno es simultáneo al transporte de electrones o huecos electrónicos (portadores electrónicos), por lo que el material debe poseer suficiente conductividad electrónica en las condiciones de operación de la membrana. La fuerza impulsora responsable del transporte de oxígeno a través de la membrana es la diferencia de presión parcial de oxígeno entre ambos lados de la membrana. De este modo, el flujo de oxígeno a través de una membrana viene determinado por la temperatura y la diferencia de presión parcial del oxígeno además del espesor de la membrana.

Otro paso crucial en el proceso de separación de oxígeno en membranas de transporte iónico es el intercambio gaseoso. Como se ha mencionado, el transporte a través de la capa selectiva de separación consiste en la difusión de iones oxígeno y portadores electrónicos. Por tanto, son necesarios dos reacciones superficiales, una primera en la que el oxígeno gaseoso se adsorbe y se transforma en iones oxígeno en la superficie de la membrana expuesta a los gases de alimentación, generalmente aire comprimido, y, una segunda, en la que los iones oxígeno se transforman en oxígeno molecular y se desorbe. Por distintas razones, estas etapas de transporte pueden ser limitantes y producir una disminución del flujo de permeación a través de la membrana. Entre las distintas razones posibles, podemos destacar: (1) el espesor de la capa selectiva de separación es muy pequeño, de manera la difusión a través del sólido es mucho más rápida que el intercambio gaseoso. Típicamente, esta dimensión crítica se

denomina “longitud característica” y es el cociente entre el coeficiente de difusión y la constante cinética de la reacción de intercambio gaseoso superficial en las condiciones de operación y composición de gases en contacto con la superficie de la membrana. (2) La superficie de la membrana no posee actividad catalítica apreciable para la reacción de activación de oxígeno. (3) Las atmósferas gaseosas en contacto con la superficie o superficies de la membrana desfavorecen la adsorción/desorción del oxígeno molecular y su evolución a través de la reacción $O_2 + 2e^- \leftrightarrow O^{2-}$. En procesos relevantes desde el punto vista industrial, tanto el permeado como la alimentación suelen presentar cantidades apreciables de gases ácidos como CO_2 y SO_2 , que dificultan dicha reacción ya que *pasivan o inactivan* la superficie y compiten con los centros de adsorción y reacción involucrados en la reacción de intercambio gaseoso de oxígeno. Este efecto pernicioso se acentúa conforme se disminuye la temperatura de operación del proceso, especialmente por debajo de 850 °C, y cuando se aumenta la concentración de SO_2 y CO_2 . Especialmente negativo es el efecto del gas SO_2 , ya que concentraciones por encima de 5 ppm producen efectos severos en la permeación de la membrana y en muchos materiales producen degradaciones irreversibles, que resultan en el daño definitivo e irreparable de la membrana.

La diferencia de presión entre ambos lados de la membrana se puede alcanzar a través de dos acciones: (a) aumentando la presión del aire a través de etapas de compresión; y/o (b) disminuyendo la presión parcial de oxígeno, lo cual es posible aplicando vacío o diluyendo el oxígeno en el permeado mediante una corriente gaseosa de arrastre. Esta última opción suele consistir en recircular los gases de salida del horno o caldera de combustión, incrementando al mismo tiempo la temperatura de operación. Asimismo, en línea con la segunda opción, es posible hacer pasar un gas reductor (generalmente metano u otros hidrocarburos) que consume el oxígeno que permea a través de membrana para dar productos de combustión completa o parcial y liberar calor directamente en contacto con la membrana cerámica.

El azufre está presente en prácticamente todos los combustibles, en mayor o menor cantidad en función de su origen, naturaleza y refinado y/o purificación previos. Su combustión produce SO_2 en concentraciones variables y en procesos de combustión que utilizan membranas suele estar en contacto de una manera u otra con una o ambas superficies de las membranas. Por tanto, garantizar la estabilidad y la

efectividad en la producción de oxígeno de dichas membranas en atmosferas que contienen SO_2 es un aspecto tecnológico a tener en cuenta para su uso industrial.

La figura 1 muestra un esquema de un proceso que posee un horno de oxidación y módulo de membrana en el que se separa oxígeno de aire comprimido aplicando vacío en la parte de permeado. En este proceso es necesario realizar un aporte de combustible en el aire comprimido para alcanzar la temperatura necesaria para la operación del módulo. En esta configuración de proceso es necesario que la membrana funcione adecuadamente en contacto con los gases de combustión (CO_2 , H_2O y SO_2 principalmente) mezclados con el aire. En otros procesos, se utilizan parte de los gases de combustión del horno, caldera o reactor como gas de arrastre del oxígeno permeado y en este caso la concentración CO_2 , H_2O y SO_2 de los gases en contacto con la membrana pueden ser mayores.

La capa selectiva no porosa de separación en este tipo de membranas densas cerámicas está compuesta generalmente por un material conductor mixto de electrones e iones de oxígeno en estado sólido con estructura de la familia de las perovskitas, incluyendo en su estructura cristalina elementos alcalinotérreos, tierras raras y metales de transición como hierro y cobalto. Estos óxidos tienen deficiencia de oxígeno en su estructura y precisamente la presencia de posiciones vacantes de oxígeno en su red hace posible el mecanismo de difusión del ión oxígeno a través de la estructura cristalina. Los materiales más utilizados actualmente para esta aplicación tienen estructura cristalina del tipo perovskita, con composiciones tales como $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ó $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Sin embargo, el gran problema de este tipo de materiales es su baja estabilidad al estar sometidos durante largos periodos de tiempo a gradientes de concentración de oxígeno y, principalmente, al estar sometidos a la presencia de CO_2 en las condiciones de operación, produciéndose generalmente carbonatos de elementos alcalinotérreos (fenómeno de carbonatación). Otro tipo de membranas cerámicas iónicas son aquellas formadas por la mezcla de dos tipos de fases cristalinas, una que transporta predominantemente iones oxígeno y otra que transporta predominantemente electrones o huecos electrónicos. Por ejemplo, recientemente se ha reportado que la combinación de óxido de cerio dopado con gadolinio con una espinela, libre de cobalto y de metales alcalinotérreos, como es el Fe_2NiO_4 , ha dado lugar a un material prometedor en cuanto

a su flujo de oxígeno (J. Caro et al., *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50, 759.)

Para su uso práctico, las membranas de separación de oxígeno a alta temperatura a través de transporte iónico están formadas, generalmente, por los siguientes componentes:

- (i) Un soporte poroso, generalmente hecho o bien del mismo material del que está hecho la capa de separación (ii) o de un material (cerámico o metálico) compatible con la capa de separación. Compatible significa que tengan un perfil de expansión similar en función de la temperatura y que no tenga lugar una reacción entre ambas fases a altas temperaturas para dar lugar a terceras fases, que generalmente resultan en la degradación y rotura de la membrana. La porosidad de soporte suele estar comprendida entre 20 y 60%, y su espesor es variable, típicamente por debajo de 2 mm.
- (ii) Sobre el soporte poroso (i) se sitúa una capa o película no porosa, preferiblemente con un espesor inferior a 150 μm . Esta capa está constituida por óxidos o mezclas de óxidos y permite el transporte simultáneo de iones oxígeno y portadores electrónicos a su través.
- (iii) Sobre la capa no porosa (ii) existe adherida una capa porosa con un espesor preferiblemente entre 100 y 10 μm , hecha de un material que posee conductividad mixta iónica y electrónica a la vez que actividad catalítica para la adsorción/desorción de oxígeno y su disociación e ionización. Esta capa catalítica permite mejorar los procesos de incorporación y eliminación de oxígeno gaseoso.

La Figura 2 muestra un esquema de una membrana en el que se presenta la arquitectura y secuencia entre (i), (ii) y (iii). La geometría de la membrana en el módulo final puede ser plana, tubular o de cualquier otra geometría compleja que mejora las prestaciones del módulo, es decir, la termofluidodinámica, la resistencia a la presión, intercambio de calor y sellado apropiado del sistema.

En algunos casos, existe una capa catalítica porosa adicional (iv) entre el soporte poroso (i) y la capa de separación no porosa (ii) que tiene la función de mejorar las etapas de intercambio gaseoso, en especial cuando el soporte poroso (i) no posee ni

actividad catalítica ni permite llevar a cabo el transporte de iones oxígeno ni portadores electrónicos. Generalmente, las propiedades de la capa (iii) y la capa (iv) son bastante semejantes, si bien por lo general el área específica superficial de la capa (iii) es superior. La Figura 3 muestra un esquema de una membrana en el que se presenta la arquitectura y secuencia entre (i), (ii), (iii) y (iv).

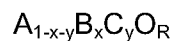
Opcionalmente también puede ser necesaria otra capa no-porosa adicional (v). Esta capa se situaría entre la capa no porosa (ii) y la capa porosa (iii), y serviría de protección de la capa (ii) frente a posibles interacciones o reacciones de degradación en contacto con la capa (iii) o con los gases de operación en contacto con la capa (iii). La capa (v) debe permitir el transporte de iones oxígeno y portadores de oxígeno a la vez que ser compatible termo-químicamente con las capas adyacentes y con los gases con los que esté en contacto. La Figura 4 muestra un esquema de una membrana en el que se presenta la arquitectura y secuencia entre (i), (ii), (iii), (iv) y (v).

La Figura 5 muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido de una membrana cerámica permeable al oxígeno que presenta los componentes (i), (ii) y (iii), tal y como se esquematiza en la Figura 1. La Figura 6 muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido de una membrana cerámica permeable al oxígeno que presenta los componentes (i), (ii), (iii) y (v), siendo este último componente un material compuesto de dos fases cristalinas, una que conduce principalmente iones oxígeno y otro que conduce principalmente portadores electrónicos.

La presente invención se refiere a una nueva capa de activación catalítica y a su incorporación en una membrana de oxígeno activada catalíticamente gracias a dicha capa catalítica que permite la operación eficiente en presencia de gases ácidos como CO_2 y SO_2 . Por tanto, la presente invención aporta una solución para mejorar el rendimiento (flujo de permeado) de oxígeno de una membrana en condiciones de operación severas, semejantes a las de oxicomcombustión, y por tanto superar los inconvenientes del estado de la técnica; empleando asimismo materiales que presentan una elevada estabilidad química en contacto con dichas corrientes gaseosas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una capa de activación catalítica para su uso en membranas permeables al oxígeno, que puede comprender, al menos, una estructura porosa formada por partículas de óxidos cerámicos unidas entre sí que conducen iones oxígeno y portadores electrónicos, donde la superficie de dichas partículas
5 expuesta a los poros está recubierta de nanopartículas hechas de un catalizador cuya composición tiene la siguiente fórmula:



10 donde

A puede estar seleccionado entre Ti, Zr, Hf, metales lantánidos y combinaciones de los mismos, preferentemente Zr, Pr, Ce y combinaciones de los mismos;

B y C son metales seleccionados entre Al, Ga, Y, Sc, B, Nb, Ta, V, Mo, W, Re, Mn, Sn, Pr, Sm, Tb, Yb, Lu y combinaciones de los mismos, preferentemente Al, Ga, Y, Sc, Nb, Mo, W, Pr, Sm y combinaciones de los mismos;

A siempre debe ser diferente de B.

$0,01 \leq x \leq 0,5$;

$0 \leq y \leq 0,3$.

20 En la presente invención, "R" representa el contenido molar de oxígeno, que viene determinado por la composición molar del resto de elementos metálicos del compuesto. Considerando la neutralidad de carga eléctrica del compuesto, el contenido de aniones oxígeno es el necesario para compensar la carga positiva de la suma de todos los cationes metálicos restantes.

25

Dicha capa de activación catalítica puede tener un espesor comprendido preferentemente entre 5 y 100 μm , una porosidad comprendida preferentemente entre 10 y 60%, y poros con un tamaño promedio comprendido entre preferentemente 0,1 y 5 μm , y un contenido de catalizador soportado sobre la estructura porosa
30 preferentemente entre 0,5 y 10% en peso de dicha estructura porosa.

Asimismo, las partículas que forman la estructura porosa pueden tener un tamaño de grano promedio comprendido, preferentemente, entre 0,2 y 5 μm .

A modo de ejemplo, han demostrado ser especialmente activos las siguientes combinaciones de metales, Pr-Al y Ce-Pr. Otros posibles ejemplos serían combinaciones tales como Pr-Ga, Pr-Nb, Pr-W, Pr-Mo, Ce-Al, Ce-Y, Ce-Pr-Al, Cs-Sm-Al, Ce-Sm-Ga, etc.

5

Según una realización preferente de la invención, la estructura porosa, puede estar formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas.

10 Según una realización particular, la estructura porosa está formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

- una primera fase que se compone de óxido de cerio substituido parcialmente, preferentemente entre un 10-30% molar, por al menos un elemento seleccionado entre
15 Zr, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, preferentemente Gd, Sm, Tb y combinaciones de los mismos, y tiene estructura cristalina del tipo florita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm en condiciones de operación;

- una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo
20 espinela, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mn y combinaciones de los mismos, preferentemente Fe, Ni, Co, Mn y combinaciones de los mismos, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

25 En otra realización particular de la invención, la estructura porosa, está formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

- una primera fase que comprende óxido de cerio substituido parcialmente (10-30% molar) por al menos un elemento seleccionado entre Zr, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y
30 combinaciones de los mismos, preferentemente Gd, Sm, Tb y combinaciones de los mismos, y tiene estructura cristalina del tipo florita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm en condiciones de operación;

- una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo
35 perovskita, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre lantánidos, Fe, Ni,

Co, Cr, Mn y combinaciones de los mismos, preferentemente entre Fe, Mn y combinaciones de los mismos, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

5 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de la capa catalítica porosa descrita anteriormente. Según una realización preferente, el procedimiento de obtención de la capa de activación catalítica puede comprender, al menos, una etapa de incorporación del catalizador en la superficie de las partículas de la estructura porosa mediante una técnica seleccionada entre impregnación o
10 infiltración de disoluciones líquidas de precursores de los metales comprendidos en la composición final de catalizador; infiltración de una dispersión de nanopartículas del catalizador; deposición en fase vapor mediante técnicas PVD o CVD y combinaciones de las mismas.

15 Esta etapa de incorporación del catalizador se podría llevar a cabo en 2 pasos, es decir, introducir un primer elemento (A), y luego, al menos, un segundo elemento (B) o dos elementos más (B) y (C) utilizando las técnicas descritas anteriormente. Es de práctica habitual realizar un tratamiento térmico tras la incorporación del primer elemento (A) y antes de la incorporación de otro elemento (B) Hacerlo en 2 pasos
20 puede ser ventajoso en algunos casos ya que puede permitir modificar o promover preferentemente la superficie de las nanopartículas del compuesto basado en A sin producir ningún efecto en el interior de dichas nanopartículas.

Además, según una realización particular, el procedimiento de obtención de una capa
25 de activación catalítica puede comprender, además, una segunda etapa de tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 650 y 1100 °C.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la capa de activación catalítica de la presente invención se usa en membranas permeables al oxígeno. Así, otro objeto de
30 la presente invención se refiere a una membrana permeable al oxígeno, que comprende dicha capa de activación catalítica. Se ha descubierto que con esta capa de activación catalítica la membrana es especialmente efectiva porque mejora sustancialmente las etapas de intercambio gaseosos, que limitan totalmente el proceso de permeación en presencia de CO₂ y especialmente de gases como SO₂.

35

Según una realización preferente, la membrana permeable al oxígeno puede comprender, al menos:

5 - un soporte poroso (i) cerámico o metálico con una porosidad preferentemente entre 20 y 60%, y un espesor preferentemente inferior 2 mm;

- una capa no porosa (ii) con un espesor preferentemente inferior a 150 μm constituida por un óxido o mezclas de óxidos que permite el transporte simultáneo de iones oxígeno y portadores electrónicos a su través;

10

- una capa de activación catalítica (iii) descrita anteriormente.

Según una realización particular, la membrana puede comprender, además de las capas descritas anteriormente, las siguientes capas adicionales:

15

- una capa catalítica porosa adicional (iv) entre el soporte poroso (i) y la capa de separación no porosa (ii) que tiene la función de mejorar las etapas de intercambio gaseoso. Generalmente, las propiedades de la capa (iii) y la capa (iv) son bastante semejantes, si bien por lo general el área específica superficial de la capa (iii) es superior;

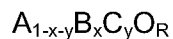
20

- una capa no-porosa (v) q entre la capa no porosa (ii) y la capa porosa (iii), y serviría de protección de la capa (ii) frente a posibles interacciones o reacciones de degradación en contacto con la capa (iii) o con los gases de operación en contacto con la capa (iii). La capa (v) debe permitir el transporte de iones oxígeno y portadores de oxígeno a la vez que ser compatible termo-químicamente con las capas adyacentes y con los gases con los que esté en contacto.

25

Según una realización preferente, la capa de activación catalítica de la membrana permeable al oxígeno, puede comprender, al menos, una estructura porosa formada por partículas de óxidos cerámicos unidas entre sí que conducen iones oxígeno y portadores electrónicos, donde la superficie de dichas partículas expuesta a los poros está recubierta de nanopartículas hechas de un catalizador cuya composición tiene la siguiente fórmula:

35



donde

- 5 A puede estar seleccionado entre Ti, Zr, Hf, metales lantánidos y combinaciones de los mismos, preferentemente Zr, Pr, Ce y combinaciones de los mismos;
 B y C son metales seleccionados entre Al, Ga, Y, Sc, B, Nb, Ta, V, Mo, W, Re, Mn, Sn, Pr, Sm, Tb, Yb, Lu y combinaciones de los mismos, preferentemente Al, Ga, Y, Sc, Nb, Mo, W, Pr, Sm y combinaciones de los mismos;
 10 A siempre debe ser diferente de B.
 $0,01 \leq x \leq 0,5$;
 $0 \leq y \leq 0,3$.

Además, dicha capa de activación catalítica de la membrana puede tener un espesor
 15 comprendido preferentemente entre 5 y 100 μm , una porosidad comprendida preferentemente entre 10 y 60%, y poros con un tamaño promedio comprendido entre preferentemente 0,1 y 5 μm , y un contenido de catalizador soportado sobre la estructura porosa preferentemente entre 0,5 y 10% en peso de dicha estructura porosa.

20 Asimismo, las partículas que forman la estructura porosa pueden tener un tamaño de grano promedio comprendido, preferentemente, entre 0,2 y 5 μm .

Según una realización preferente de la invención, la estructura porosa de la capa de
 25 activación catalítica de la membrana, puede estar formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas.

Una realización particular sería una membrana cuya capa de activación catalítica está
 30 formada por una estructura porosa formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

- una primera fase que se compone de óxido de cerio substituido parcialmente, preferentemente entre un 10-30% molar, por al menos un elemento seleccionado entre Zr, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, preferentemente Gd, Sm, Tb y combinaciones de los mismos, y tiene estructura cristalina del tipo florita, y posee
 35 una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm en condiciones de operación;

- una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo espinela, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mn y combinaciones de los mismos, preferentemente Fe, Ni, Co, Mn y combinaciones de los mismos, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

Otra realización particular sería una membrana cuya capa de activación catalítica está formada por una estructura porosa formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

- una primera fase que comprende óxido de cerio substituido parcialmente (10-30% molar) por al menos un elemento seleccionado entre Zr, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, preferentemente Gd, Sm, Tb y combinaciones de los mismos, y tiene estructura cristalina del tipo florita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm en condiciones de operación;

- una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo perovskita, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre lantánidos, Fe, Ni, Co, Cr, Mn y combinaciones de los mismos, preferentemente entre Fe, Mn y combinaciones de los mismos, y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

La presente invención se refiere, además, al procedimiento de obtención de la membrana permeable al oxígeno que comprende la capa de activación catalítica.

Según una realización preferente, el procedimiento de obtención de una membrana permeable al oxígeno descrita anteriormente y que comprende la capa de activación catalítica, puede comprender, al menos, las siguientes etapas:

- a) Conformado del soporte poroso (i) por una técnica seleccionada entre prensado uniaxial o isostático, extrusión o calandrado, colado en cinta (*tape casting*), colado convencional, recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por rodillo (*roller coating*) o serigrafía, deposición física por vapor pulverización catódica (*sputtering*), haz de electrones (*electron beam*), etc.,

nebulizado (*spraying*) de suspensiones, y/o proyección térmica (*thermal spraying*), incluyendo plasma *spraying* y *spray pyrolysis*; impresión 3D, estereolitografía, inyección y combinaciones de las mismas.

- 5 b) Conformado de la capa no porosa (ii) por una técnica preferentemente seleccionada entre prensado uniaxial o isostático; extrusión o calandrado; colado en cinta (*tape casting*), colado convencional, recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por rodillo (*roller coating*) o serigrafía; deposición física por vapor pulverización catódica (*sputtering*), haz de
10 electrones (*electron beam*), etc., atomizado; aerografía; nebulizado (*spraying*) de suspensiones; y/o proyección térmica (*thermal spraying*), incluyendo plasma *spraying* y *spray pyrolysis*; impresión 3D, estereolitografía, inyección, impresión por chorro de tinta y combinaciones de las mismas.
- 15 c) Recubrir la superficie de la capa no porosa de separación (ii) con un material que comprende preferentemente partículas de óxidos cerámicos que conducen iones oxígeno y portadores electrónicos mediante una técnica seleccionada preferentemente entre nebulizado, atomizado, atomizado térmico o pirolítico, aerografía, recubrimiento por inmersión (*dip coating*), recubrimiento por rotación (*spin coating*), recubrimiento por
20 rodillo (*roller coating*), serigrafía, técnica de deposición química o física en fase vapor, (CVD – PVD), incluyendo *sputtering*, EB-PVD o PLD, plasma *spraying* impresión por chorro de tinta y proyección térmica, y combinaciones de las mismas.
- d) incorporar el catalizador en la superficie de las partículas de la estructura porosa
25 que recubre la capa no porosa de separación (ii) mediante una técnica preferentemente seleccionada entre impregnación o infiltración de disoluciones líquidas de precursores de los metales comprendidos en la composición final de catalizador; infiltración de una dispersión de nanopartículas del catalizador; deposición en fase vapor mediante técnicas PVD o CVD y combinaciones de las mismas.
- 30 Según una realización preferente, la etapa de incorporación del catalizador (d) se podría llevar a cabo en 2 pasos, es decir, introducir un primer elemento (A), y luego, al menos, un segundo elemento (B) o dos elementos más (B) y (C) utilizando las técnicas descritas anteriormente.

Además, según una realización particular del procedimiento de obtención de la membrana, éste puede comprender, además, una etapa de tratamiento térmico a temperaturas entre 900 y 1250 °C entre las etapas c y d con el fin de eliminar la materia orgánica presente en la capa depositada en (c) y sinterizar y conectar
5 químicamente las partículas cerámicas entre sí y con la capa no porosa subyacente.

Según otra realización particular, opcionalmente, se puede realizar una última etapa de tratamiento térmico a temperaturas comprendida entre 650 y 1100 °C.

10 Según una realización particular, los materiales del soporte poroso (i) pueden tener con geometría variable y comprenden materiales resistentes a altas temperaturas y compatibles mecánica y químicamente con los materiales de la capa no porosa selectiva de separación (ii). Ejemplos de dichos materiales pueden ser, sin ser limitantes: óxido de magnesio, espinelas de aluminio y magnesio, óxido de cerio
15 dopado al menos con un metal lantánido, óxido de zirconio dopado con al menos uno de los siguiente elementos Y, Mg, Sc o un metal lantánido, óxido de titanio, nitruro de aluminio, aleaciones / superaleaciones refractarias.

Es asimismo objeto de la presente invención el uso de la capa de activación catalítica
20 descrita anteriormente para la fabricación de membranas permeables al oxígeno.

También es objeto de la presente invención el uso de las membranas permeables al oxígeno descritas anteriormente que comprenden la capa de activación catalítica para la generación de una corriente rica en O₂.

25 Estas membranas permeables al oxígeno, son especialmente adecuadas para generar el oxígeno alimentado en procesos de oxidación y en contacto con gases que poseen CO₂ en concentraciones superiores a 300 ppm y SO₂ en concentraciones superiores a 5 ppm.

30 Según una realización particular, la corriente de O₂ generada puede tener una pureza superior al 99% en volumen.

Según otra realización particular, el proceso en el que se utiliza la membrana comprende un gas de arrastre del O_2 permeado. Este gas de arrastre puede tener, de manera preferente, un contenido de SO_2 preferentemente superior a 5 ppm.

- 5 Las corrientes de alimentación de la membrana que se utilizan son ricas en oxígeno. Un ejemplo no limitativo de corriente de alimentación puede ser aire comprimido.

Según una realización particular, dicha corriente de alimentación tiene un contenido de SO_2 superior a 5 ppm.

10

Según una realización preferente, las membranas descritas se pueden usar de manera integrada en un sistema de oxidación o sistemas que comprenden etapas de combustión enriquecida en oxígeno, tal y como se describe en la figura 1.

- 15 A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se
20 pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

- **Figura 1.** Muestra un sistema de oxidación provisto de una unidad de
25 producción de O_2 mediante membranas de transporte iónico. El sistema utiliza vacío en la cámara del permeado del módulo y distintos intercambiadores de calor (1), (2) y (3)
- **Figura 2.** Muestra una representación simplificada de una membrana con (i) un soporte poroso, (ii) una capa no porosa de separación selectiva y (iii) una capa catalítica;
30
- **Figura 3.** Muestra una representación simplificada de una membrana con (i) un soporte poroso, (iv) una capa catalítica intermedia, (ii) una capa no porosa de separación selectiva y (iii) una capa catalítica superior;
- **Figura 4.** Muestra una representación simplificada de una membrana con (i) un
35 soporte poroso, (iv) una capa catalítica intermedia, (ii) una capa no porosa de

separación selectiva, (v) una segunda capa no porosa de separación y protección y (iii) una capa catalítica superior;

· **Figura 5.** Muestra imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversa de una membrana cerámica permeable al oxígeno que presenta (i) un soporte poroso, (ii) una capa no porosa de separación selectiva y (iii) una capa catalítica;

· **Figura 6.** Muestra imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversa de una membrana cerámica permeable al oxígeno que presenta (i) un soporte poroso, (ii) una capa no porosa de separación selectiva, (v) una segunda capa no porosa de separación y protección y (iii) una capa catalítica;

Ejemplos

15 **Ejemplo 1.** Se prepara un material compuesto $\text{Fe}_2\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ (NFO-CTO) en relación volumétrica 1:1 entre ambas fases cristalinas mediante el método llamado Pechini. Este método consiste en disolver los precursores de los metales, en este caso nitratos, en una disolución acuosa que contiene ácido cítrico en una relación molar 2:1 respecto a los cationes metálicos. El agua de la disolución es evaporada y el residuo
20 resultante es calcinado a 800 °C en aire. NFO-CTO es un material compuesto que presenta conductividad mixta de iones y portadores electrónicos. El material obtenido es utilizado para preparar tintas serigráficas que contienen terpineol y etilcelulosa. Posteriormente se deposita mediante impresión serigráfica dos capas de compuesto NFO-CTO sobre discos de un conductor iónico ($\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, CGO), calcinándose a
25 1000 °C y se obtienen estructuras porosas compuestas de NFO-CTO perfectamente adheridas a la superficie del disco de CGO. Dicho disco se obtiene mediante prensado uniaxial de polvo comercial (Treibacher, Austria) y posterior calcinado a 1500 °C, y a dicha disco se le confiere forma plano final mediante lijado y pulido.

30 **Ejemplo 2.** Muestra preparada de igual modo que el ejemplo A, pero a la que se le ha infiltrado una disolución acuosa de precursores (nitratos) de Ce tras la calcinación del sustrato poroso de NFO-CTO. Dicha infiltración se realiza añadiendo un volumen determinado de la disolución de precursores en cada capa porosa, de forma que se conoce exactamente la carga de catalizador añadido. Posteriormente a la infiltración,
35 se calcina a 700 °C de modo que el catalizador queda depositado en su forma activa.

Ejemplo 3. Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de nitrato de Pr.

- 5 **Ejemplo 4.** Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de nitrato de Sm.

Ejemplo 5. Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de nitrato de Tb.

10

Ejemplo 6. Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de nitrato de Co.

- 15 **Ejemplo 7.** Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de oxalato de Nb.

Ejemplo 8. Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de heptamolibdato amónico.

- 20 **Ejemplo 9.** Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de nitrato de circonilo.

Ejemplo 10. Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero infiltrando en esta ocasión una disolución precursora de nitrato de Al.

- 25 **Ejemplo 11.** Muestra preparada de igual modo que el ejemplo C, pero añadiendo en esta ocasión a la disolución un 20% en volumen de la disolución precursora considerada en el ejemplo J, de forma que se añade una carga molar de 80% de Pr y 20% de Al.

- 30 **Ejemplo 12.** Muestra preparada de igual modo que el ejemplo B, pero añadiendo en esta ocasión a la disolución un 20% en volumen de la disolución precursora considerada en el ejemplo B, de forma que se añade una carga molar de 50% de Pr y 50% de Ce.

Para llevar a cabo el estudio electroquímico sobre cada uno de los materiales de los ejemplos anteriores se ha dispuesto de un montaje experimental construido en cuarzo, capaz de resistir las altas temperaturas del estudio (850 °C).

- 5 La caracterización electroquímica mediante espectroscopia de impedancia permite saber la efectividad en la activación del oxígeno gaseoso, en condiciones severas próximas a su uso en membranas de oxígeno en procesos de oxicomcombustión, de la capa catalítica preparada conforme a los ejemplos anteriores. Esta caracterización electroquímica consiste en el análisis de las características resistivas de los materiales
10 mediante el método de espectroscopia de impedancia voltamétrica. Con dicho análisis es posible caracterizar las propiedades electroquímicas bajo diferentes condiciones de temperatura, y bajo diferentes atmósferas (en presencia de CO₂ y SO₂).

- Para ello se dispone de un material cerámico conductor de iones oxígeno en forma de
15 disco sobre el que se han depositado capas porosas conductores mixtas de iones oxígeno y portadores electrónicos con espesores en torno a 30 µm, y sobre las que se han infiltrado distintos catalizadores objeto de estudio. Para la realización de las medidas se sitúa la muestra en el interior del montaje de cuarzo, conectando a cada lado y de forma que estén en contacto con las capas catalíticas porosas unos
20 colectores de corriente de un material altamente conductor.

- A cada lado del disco cerámico se aplican dos catalíticas capas porosas del material de referencia mediante una técnica de impresión por pantalla serigráfica. Posteriormente, se calcina a 1000 °C para consolidar la unión de las capas con el
25 disco y para que la estructura porosa del soporte se mantenga estable.

- Para cada caracterización se considera la adición de un catalizador a la estructura porosa, dicha adición se realiza mediante la infiltración de los elementos considerados a partir de disoluciones de compuestos precursores. Dichas infiltraciones se realizan
30 añadiendo un volumen determinado a cada sustrato poroso, siendo éste el mismo para cada uno de los catalizadores objeto de estudio, de forma que siempre se añada la misma carga de materia. Posteriormente se realiza una calcinación de los precursores, de modo que los catalizadores queden infiltrados en sus formas activas (generalmente óxidos o especies elementales).

Los resultados del estudio se muestran en la tabla 1, en la que se muestra la resistencia de polarización en ohmios por centímetro cuadrado ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) obtenida para cada uno de los ejemplos a 850 °C tras una estabilización de 10 horas en cada condición en función de las atmósferas a las que ha sido sometido, incluyendo el estudio en aire, CO₂ con (5%) O₂ y CO₂ con (5%) O₂ y 250 ppm de SO₂. La actividad catalítica es mejor cuanto menor es la resistencia de polarización. Si bien distintos ejemplos muestran una mejora respecto a la estructura porosa sin infiltrar (ejemplo A) en condiciones libres de SO₂, únicamente en tres composiciones es posible obtener una mejora, en algunos casos sustancial, respecto al ejemplo A. Dichos ejemplos, conforme a la presente invención, son aquellos en los que el catalizador consiste en Ce, pero especialmente aquellos en los que se combinaron dos metales en el catalizador, ejemplos K (Pr-Al) y L (Ce-Pr). En el caso de la combinación Pr-Al, se combinó un metal con alta actividad catalítica redox en condiciones libres de SO₂ y un promotor de dicha actividad y que poseyera acidez en condiciones de operación, y permitiera disminuir la adsorción de SO₂ y su consecuente efecto pernicioso en la actividad catalítica. El caso de la combinación Ce-Pr es análogo, se combinó el Pr con alta actividad catalítica en aire y Ce con más acidez y también relevante actividad catalítica. Otros posibles ejemplos de catalizadores siguiendo este concepto serían combinaciones tales como Pr-Ga, Pr-Nb, Pr-W, Pr-Mo, Ce-Al, Ce-Y, Ce-Pr-Al, Cs-Sm-Al, Ce-Sm-Ga, etc.

Ejemplo (catalizador)	21% O ₂ en N ₂	5% O ₂ en N ₂	5% O ₂ en CO ₂	5% O ₂ en CO ₂ y 250 ppm SO ₂
A (Sin impregnar)	1,85	2,69	2,71	7,09
B (Ce)	1,10	1,31	1,33	3,83
C (Pr)	0,18	0,88	1,15	5,27
D (Sm)	0,96	1,25	1,31	6,96
E (Tb)	0,52	0,82	0,91	8,70
F (Co)	0,47	0,76	0,84	10,34
G (Nb)	5,81	8,91	9,47	12,72

H (Mo)	16,69	22,23	23,42	24,11
I (Zr)	1,19	1,51	1,56	5,38
J (Al)	2,01	2,82	2,92	9,63
K (Pr-Al)	0,22	0,34	0,35	3,33
L (Pr-Ce)	0,25	0,35	0,38	2,42

TABLA 1

Por tanto, ha sido posible obtener una elevada actividad catalítica para la activación de oxígeno gaseoso en membranas de transporte de oxígeno en gases que contenían 250 ppm de SO₂ utilizando la capa catalítica compuesta por (1) una estructura porosa hecha un material cerámico que presenta conductividad mixta de iones oxígeno y portadores electrónicos, con adecuada porosidad y conexión entre sus partículas y la membrana subyacente y con estabilidad química frente a SO₂ en las condiciones de operación descrita, y (2) un catalizador en forma de nanopartículas disperso sobre la superficie de la estructura porosa anterior que posea una composición conforme a lo descrito en el párrafo precedente.

Ejemplo 13. Una membrana de NFO-CTO obtenida mediante prensado uniaxial, serigrafía y posterior calcinado a 1400 °C de polvo precursor obtenido por el método Pechini. Posteriormente se deposita mediante impresión serigráfica una capa del compuesto NFO-CTO, calcinándose a 1000 °C y quedando como una estructura porosa perfectamente adherida a la superficie de la capa no porosa. La capa porosa obtenida es idéntica a la obtenida en el ejemplo A. La membrana obtenida tiene un soporte poroso (i), una capa de separación no porosa de unas 100 µm de espesor (ii) y una capa catalítica porosa superior (iii), conforme al esquema mostrado en la Figura 1.

Ejemplo 14. Muestra preparada de igual modo que la descrita en el ejemplo M, pero a la que se le ha infiltrado en ambos sustratos porosos la disolución descrita en el ejemplo K. La capa porosa obtenida es idéntica a la obtenida en el ejemplo K. La membrana obtenida es conforme a la presente invención y tiene un soporte poroso (i),

una capa de separación no porosa de unas 100 μm de espesor (ii) y una capa catalítica porosa superior (iii), conforme al esquema mostrado en la Figura 1.

5 Para evaluar las propiedades de separación de oxígeno de los compuestos objeto de estudio se dispone de un montaje experimental construido en cuarzo en el que analizar el comportamiento de diferentes membranas cerámicas.

10 El montaje de cuarzo consiste en un tubo con dos cámaras separadas por una membrana cerámica, no existiendo ningún punto de comunicación entre las dos cámaras debido a la densidad (ausencia de porosidad) de la membrana y al sellado realizado con juntas tóricas. Por un lado se alimenta una corriente rica en oxígeno, mientras que por el otro lado se hace circular un gas de arrastre o se induce el vacío. Esta diferencia de condiciones de contenido en oxígeno sirve de fuerza impulsora para que suceda la difusión de oxígeno desde el lado de alimentación-rechazo hacia el lado
15 del permeado. Cuantificando mediante un cromatógrafo de gases el contenido en oxígeno en la corriente de permeado se determina el flujo de oxígeno que permea a través de la membrana bajo diferentes condiciones de temperatura, contenido de oxígeno en la cámara de alimentación y atmósferas agresivas en el permeado (presencia de CO_2 y SO_2).

20 La permeación de oxígeno se estudió en unas membranas conforme a los ejemplos M y N. Los ensayos de permeación y los estudios catalíticos fueron llevados a cabo en membranas con forma de disco de diámetro 15 mm y aproximadamente 1 mm de espesor. La temperatura de la reacción se controla mediante un termopar próximo a la membrana. La corriente de gas permeado se analizó empleando un micro-CG Varian
25 CP-4900 equipado con tres módulos de análisis: Molsieve5A, PoraPlot-Q y CP-Sil. La tabla 2 muestra la permeación de oxígeno obtenida en mililitros (condiciones normales) por minuto y centímetro cuadrado ($\text{Nml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) para las membranas conforme a los ejemplos M y N en distintas atmósferas a 730 °C tras una estabilización de 8 horas en cada condición. Los resultados muestran que la membrana conforme a
30 la presente invención (ejemplo N) presenta una mucho mayor permeación de oxígeno que la membrana (ejemplo M) sin catalizador infiltrado en la capa (iii). La diferencia entre ambas membranas es mucho más importante cuando el permeado contiene SO_2 , condiciones en las que se dificulta notablemente el intercambio gaseoso de
35 oxígeno y, por tanto, el efecto de un catalizador activo se hace mucho más importante.

Tabla 2

Ejemplo (catalizador)	Gas de arrastre	Gas de arrastre	Gas de arrastre
	Ar	100% CO ₂	100% CO ₂ y 250 ppm SO ₂
M (Sin impregnar)	0,8	0,6	0,1
N (Pr-Al)	1,6	1,3	1,0

REIVINDICACIONES

1. Una capa de activación catalítica para su uso en membranas permeables al oxígeno, caracterizada porque comprende, al menos, una estructura porosa formada por partículas de óxidos cerámicos unidas entre sí que conducen iones oxígeno y portadores electrónicos, recubierta de nanopartículas hechas de un catalizador cuya composición tiene la siguiente fórmula:



10 donde

A está seleccionado entre Ti, Zr, Hf, metales lantánidos y combinaciones de los mismos;

15 B y C son metales seleccionados entre Al, Ga, Y, Sc, B, Nb, Ta, V, Mo, W, Re, Mn, Sn, Pr, Sm, Tb, Yb, Lu y combinaciones de los mismos;

A siempre debe ser diferente de B;

$0,01 \leq x \leq 0,5$;

$0 \leq y \leq 0,3$.

20 y tiene un espesor comprendido entre 5 y 100 μm , una porosidad comprendida entre 10 y 60%, y poros con un tamaño promedio comprendido entre 0,1 y 5 μm , y un contenido de catalizador soportado sobre la estructura porosa entre 0,5 y 10% en peso de la estructura porosa.

25 2. Una capa de activación catalítica según la reivindicación 1, caracteriza porque la estructura porosa, está formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

- una primera fase que se compone de óxido de cerio substituido parcialmente por un elemento seleccionado entre Zr, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, y tiene estructura cristalina del tipo florita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm en condiciones de operación;

30 - una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo espinela, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre Fe, Ni, Co, Al, Cr, Mn y combinaciones de los mismos y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

3. Una capa de activación catalítica, según la reivindicación 1, caracteriza por que la estructura porosa, está formada por mezclas de partículas que poseen dos composiciones y fases cristalinas distintas:

- 5 - una primera fase que comprende óxido de cerio substituido parcialmente por un elemento seleccionado entre Zr, Gd, Pr, Sm, Nd, Er, Tb y combinaciones de los mismos, y tiene estructura cristalina del tipo florita, y posee una conductividad iónica superior a 0,001 S/cm en condiciones de operación;
- una segunda fase que comprende un óxido mixto con estructura del tipo
10 perovskita, que comprende, al menos, un metal seleccionado entre lantánidos, Fe, Ni, Co, Cr, Mn y combinaciones de los mismos y posee una conductividad total superior a 0,05 S/cm en condiciones de operación.

4. Procedimiento de obtención de una capa de activación catalítica descrita en las
15 reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende, al menos, una etapa de incorporación del catalizador en la superficie de las partículas de la estructura porosa mediante una técnica seleccionada entre impregnación o infiltración de disoluciones líquidas de precursores de los metales comprendidos en la composición final de catalizador; infiltración de una dispersión de nanopartículas del catalizador; deposición
20 en fase vapor mediante técnicas PVD o CVD y combinaciones de las mismas.

5. Procedimiento de obtención de una capa de activación catalítica según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende, además, una segunda etapa de tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 650 y 1100 °C.

25

6. Una membrana permeable al oxígeno, caracterizada porque comprende, al menos:
- un soporte poroso (i) cerámico o metálico con una porosidad entre 20 y 60%, y un espesor inferior 2 mm;
- una capa no porosa (ii) con un espesor inferior a 150 µm constituida por un óxido o
30 mezclas de óxidos que permite el transporte simultáneo de iones oxígeno y portadores electrónicos a su través;
- una capa de activación catalítica (iii), descrita en las reivindicaciones 1 a 3 y obtenida según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 4 y 5.

7. Procedimiento de obtención de una membrana permeable al oxígeno descrita en la reivindicación 6, caracterizado porque comprende, al menos, las siguientes etapas:

- 5 a) Conformado del soporte poroso (i) por una técnica seleccionada entre prensado uniaxial o isostático, extrusión o calandrado, colado en cinta, colado convencional, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por rodillo o serigrafía, deposición física por vapor, nebulizado de suspensiones, y/o proyección térmica, impresión 3D, estereolitografía, inyección y combinaciones de las mismas.
- 10 b) Conformado de la capa no porosa (ii) por una técnica seleccionada entre prensado uniaxial o isostático; extrusión o calandrado; colado en cinta, colado convencional, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por rodillo o serigrafía; deposición física por vapor, nebulizado de suspensiones; y/o proyección térmica, impresión 3D, estereolitografía, inyección, impresión por chorro de tinta y
- 15 combinaciones de las mismas.
- c) Recubrir la superficie de la capa no porosa de separación (ii) con un material que comprende partículas de óxidos cerámicos que conducen iones oxígeno y portadores electrónicos mediante una técnica seleccionada entre nebulizado, atomizado,
- 20 atomizado térmico o pirolítico, aerografía, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por rodillo, serigrafía, técnica de deposición química o física en fase vapor, impresión por chorro de tinta y proyección térmica, y combinaciones de las mismas.
- 25 d) incorporar el catalizador en la superficie de las partículas de la estructura porosa que recubre la capa no porosa de separación (ii) mediante una técnica seleccionada entre impregnación o infiltración de disoluciones líquidas de precursores de los metales comprendidos en la composición final de catalizador; infiltración de una dispersión de nanopartículas del catalizador; deposición en fase vapor mediante
- 30 técnicas PVD o CVD y combinaciones de las mismas.

8. Procedimiento de obtención de una membrana permeable al oxígeno según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende, además, una etapa de tratamiento térmico a temperaturas entre 900 y 1250 °C entre las etapas c y d.

9. Procedimiento de obtención de una membrana permeable al oxígeno según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque comprende, además una última etapa de tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 650 y 1100 °C.

5 10. Uso de una capa de activación catalítica, descrita según las reivindicaciones 1 a 3 y obtenida según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 4 y 5, para la fabricación de membranas permeables al oxígeno.

10 11. Uso de una membrana descrita en la reivindicación 6 y obtenida según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 7 a 9, para la generación de una corriente rica en O₂.

12. Uso de una membrana según la reivindicación 11, caracterizado porque la corriente de O₂ generada tiene una pureza superior al 99% en volumen.

15 13. Uso de una membrana según la reivindicación 11, caracterizado porque comprende un gas de arrastre del O₂ permeado.

20 14. Uso de una membrana según la reivindicación 13, caracterizado porque el gas de arrastre tiene un contenido de SO₂ superior a 5 ppm.

15. Uso de una membrana según las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la corriente de alimentación de la membrana tiene un contenido de SO₂ superior a 5 ppm.

25 16. Uso de una membrana según las reivindicaciones 11 a 15, integrada en un sistema de oxicomcombustión o sistemas que comprenden etapas de combustión enriquecida en oxígeno.

30

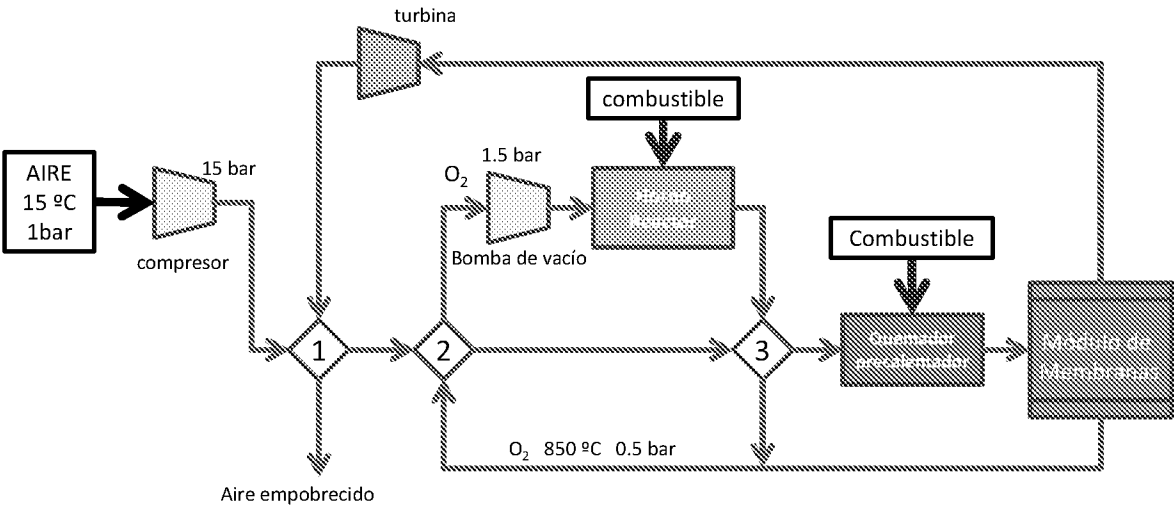


Fig. 1

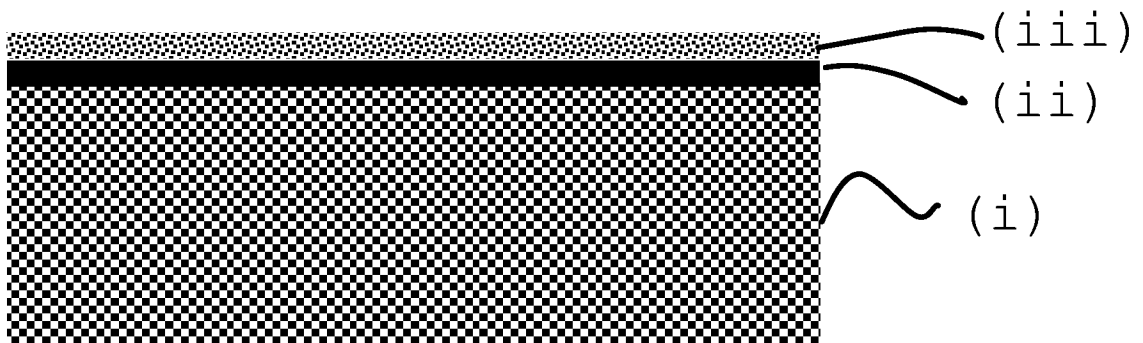


Fig. 2

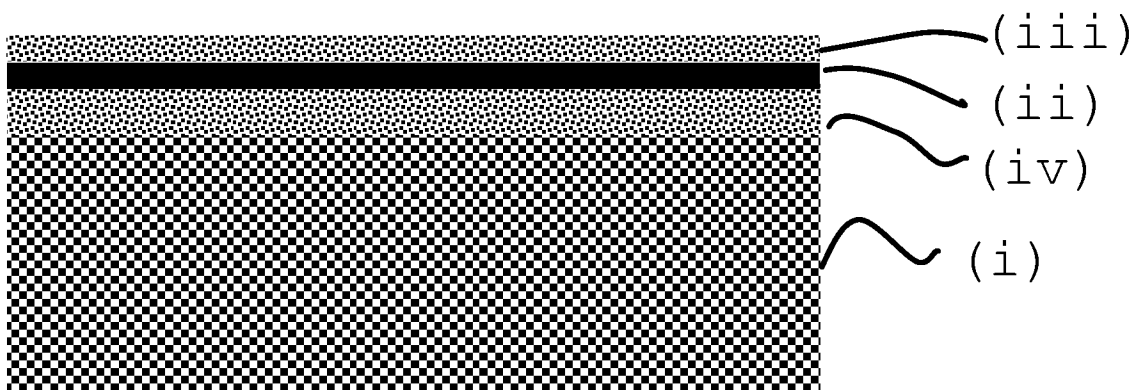


Fig. 3

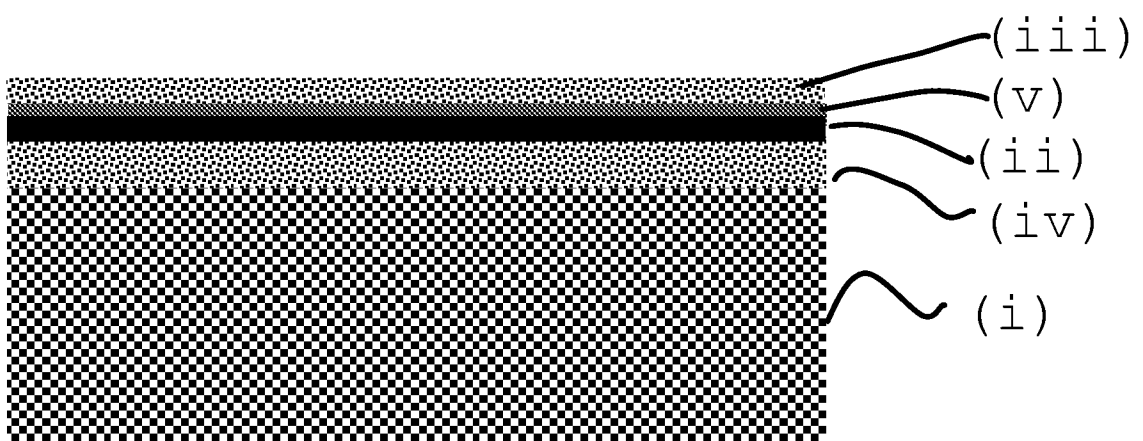


Fig. 4

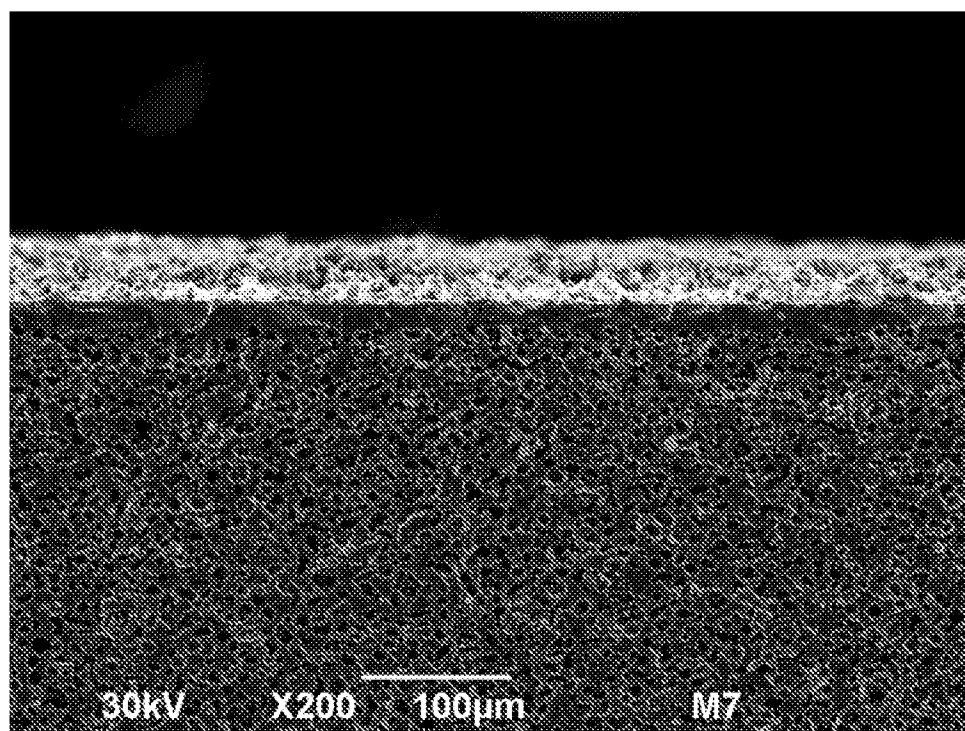


Fig. 5

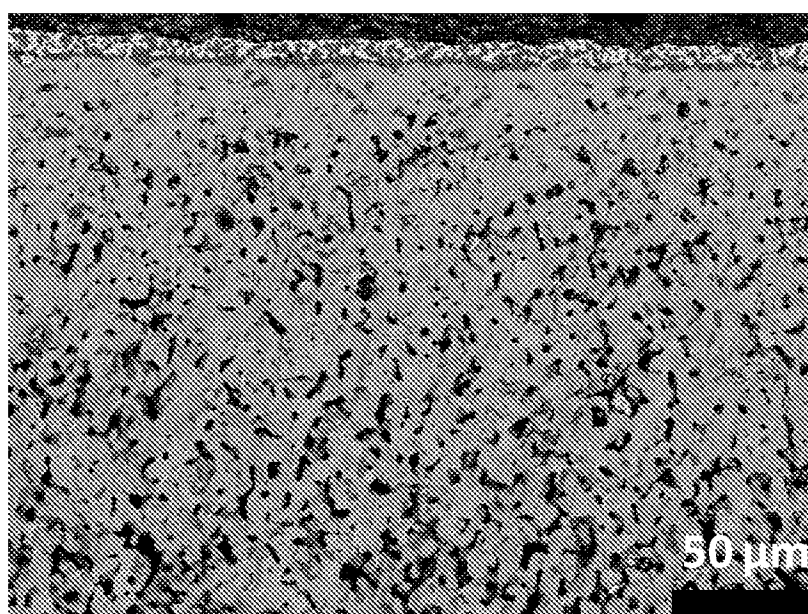


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/070505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D, C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	GARCIA-FAYOS, July, et al. Oxygen transport membranes in a biomass/coal combined strategy for reducing CO ₂ emissions: Permeation study of selected membranes under different CO ₂ -rich atmospheres. Catalysis Today, 19/05/2015 [online] Volumen 257, Parte 2, pages 221–228; paragraph Experimental.	1,4-16
X	BALAGUER, María, et al. Fast oxygen separation through SO ₂ -and CO ₂ -stable dual-phase membrane based on NiFe ₂ O ₄ -CeO ₂ . 8Tb0. 2O ₂ -. Chemistry of Materials, 2013, vol. 25, no 24, p. 4986-4993; paragraphs Introduction, Experimental Section.	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21/09/2015

Date of mailing of the international search report
(25/09/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070505

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GAUDILLERE, Cyril, et al. Enhanced Oxygen Separation through Robust Freeze-Cast Bilayered Dual-Phase Membranes. ChemSusChem, 2014, vol. 7, no 9, p. 2554-2561; the whole document.	1-3,10-16
X	LOBERA, M. Pilar, et al. Rare Earth-doped Ceria Catalysts for ODHE Reaction in a Catalytic Modified MIEC Membrane Reactor. ChemCatChem, 2012, vol. 4, no 12, p. 2102-2111; paragraph Experimental Procedure, Tables 1-2.	1,3
A	LUO, Huixia, et al. Novel Cobalt-Free, Noble Metal-Free Oxygen-Permeable 40Pr0. 6Sr0. 4FeO3-?-60Ce0. 9Pr0. 1O2? ? Dual-Phase Membrane. Chemistry of Materials, 2012, vol. 24, no 11, p. 2148-2154.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070505

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/02 (2006.01)

B01D53/22 (2006.01)

C01B13/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/070505

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
B01D, C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	GARCIA-FAYOS, Julio, et al. Oxygen transport membranes in a biomass/coal combined strategy for reducing CO ₂ emissions: Permeation study of selected membranes under different CO ₂ -rich atmospheres. Catalysis Today, 19/05/2015 [online] Volumen 257, Parte 2, páginas 221–228; apartado Experimental.	1,4-16
X	BALAGUER, María, et al. Fast oxygen separation through SO ₂ -and CO ₂ -stable dual-phase membrane based on NiFe ₂ O ₄ -Ce _{0.8} Tb _{0.2} O _{2-δ} . Chemistry of Materials, 2013, vol. 25, no 24, p. 4986-4993; apartados Introduction, Experimental Section.	1-16

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
21/09/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
25 de septiembre de 2015 (25/09/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2015/070505

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	GAUDILLERE, Cyril, et al. Enhanced Oxygen Separation through Robust Freeze-Cast Bilayered Dual-Phase Membranes. ChemSusChem, 28/07/2014[online], vol.7, n° 9, p. 2554-2561; todo el documento.	1-3,10-16
X	LOBERA, M. Pilar, et al. Rare Earth-doped Ceria Catalysts for ODHE Reaction in a Catalytic Modified MIEC Membrane Reactor. ChemCatChem, 2012, vol. 4, no 12, p. 2102-2111; apartado Experimental Procedure, Tablas 1-2.	1,3
A	LUO, Huixia, et al. Novel Cobalt-Free, Noble Metal-Free Oxygen-Permeable $40\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $60\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ Dual-Phase Membrane. Chemistry of Materials, 2012, vol. 24, no 11, p. 2148-2154.	1-16

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B01D71/02 (2006.01)

B01D53/22 (2006.01)

C01B13/02 (2006.01)