



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 581**

51 Int. Cl.:
B01D 71/02 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02775600 .6**
86 Fecha de presentación : **25.10.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1448293**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Membrana multicomponente mixta sólida conductora de protones y electrones.**

30 Prioridad: **31.10.2001 NO 20015327**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **NORSK HYDRO ASA**
0240 Oslo, NO

72 Inventor/es: **Julsrud, Stein y**
Vigeland, Bent, Erlend

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membrana multicomponente mixta sólida conductora de protones y electrones.

5 La presente invención se refiere a una membrana multicomponente mixta sólida conductora de protones y electrones para uso en un reactor a temperaturas por encima de 600°C.

10 Las membranas inorgánicas densas se muestran prometedoras para uso en procesos comerciales para separar hidrógeno de una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno. De particular interés es la separación de hidrógeno a partir de gas natural reformado con vapor de agua. Estas membranas disuelven gas de hidrógeno como protones y electrones.

15 Las membranas formadas a partir de óxidos mixtos conductores se pueden usar para separar selectivamente hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno a temperaturas elevadas. El transporte de hidrógeno sucede cuando existe una diferencia en el potencial químico de hidrógeno ($\Delta \log p_{H_2}$) a través de la membrana. En el lado de la membrana de presión parcial alta de hidrógeno, se disocia hidrógeno molecular en protones y electrones que migran al lado de la membrana de presión parcial baja de hidrógeno y se recombinan allí para formar moléculas de hidrógeno. La velocidad a la que permea el hidrógeno a través de la membrana está controlada principalmente por tres procesos: (I) la velocidad de intercambio de hidrógeno en la superficie de la membrana de presión parcial alta de hidrógeno, (II) la velocidad de difusión de hidrógeno dentro de la membrana y (III) la velocidad de intercambio de hidrógeno en la superficie de la membrana de presión parcial baja de hidrógeno. Si la velocidad de permeación de hidrógeno está controlada por la velocidad de difusión de hidrógeno, se sabe que la permeabilidad de hidrógeno ha de ser inversamente proporcional al espesor de la membrana (ley de Fick). Si se disminuye el espesor de la membrana por debajo de un cierto espesor crítico de la membrana que depende de la temperatura y de otros parámetros de proceso, el intercambio superficial de hidrógeno en una o en ambas superficies de la membrana llegará a ser la velocidad limitante para la permeación de hidrógeno. La velocidad de permeación de hidrógeno es entonces menos dependiente del espesor de la membrana.

20 La velocidad de difusión de hidrógeno en la masa de la membrana depende de la solubilidad del hidrógeno en el material de la membrana, así como de la movilidad. La movilidad del hidrógeno se determina no sólo por la movilidad de los protones, sino también por la movilidad de los electrones.

25 Para una utilización tecnológica de estas membranas de hidrógeno, el material de la membrana tiene que cumplir ciertos requisitos además de ser un buen conductor de hidrógeno. Aquellos caen en tres categorías: estabilidad termodinámica bajo condiciones estáticas, estabilidad termodinámica bajo condiciones dinámicas y estabilidad mecánica.

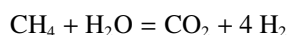
30 El material de la membrana tiene que ser termodinámicamente estable bajo cualquier condición estática dentro del apropiado intervalo de temperatura y presión parcial de oxígeno. Además, el material de la membrana tiene que ser estable frente a la reacción con los componentes adicionales en la fase gaseosa (por ejemplo CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x), y en cualquier fase sólida en contacto ella (por ejemplo juntas de cierre y material de soporte). Esto exige diferentes materiales para diferentes aplicaciones.

35 Un material de membrana que cumpla todos los requisitos de estabilidad bajo condiciones estáticas, puede ser todavía inestable cuando se coloca en un gradiente de potencial. Cualquier material multicomponente que se mantiene en un gradiente de potencial, por ejemplo gradiente de presión parcial de oxígeno o gradiente de potencial eléctrico estará sometido a fuerzas impulsoras que actuarán para desmezclar o descomponer el material. Estos fenómenos se denominan desmezclado cinético y descomposición cinética y están bien descritos en la bibliografía (por ejemplo Schmalzried, H. y Laqua, W., Oxidation of Metals 15 (1981) 339).

40 El desmezclado cinético actúa para cambiar gradualmente la composición de cationes de la membrana a lo largo del eje paralelo al potencial aplicado. Este fenómeno sucederá siempre en materiales en los que esté presente una mezcla de cationes en la misma subred cristalográfica. El desmezclado cinético puede reducir o no el rendimiento y tiempo de vida de la membrana.

45 La descomposición cinética implica una rotura total del compuesto o compuestos que comprenden la membrana, y da como resultado la aparición de compuestos de descomposición sobre la superficie de la membrana. Este fenómeno sucede en todos los materiales multicomponente cuando se colocan en un gradiente de potencial que excede de una cierta magnitud crítica. Una membrana que se mantiene en un gradiente de presión parcial de oxígeno suficientemente grande para que tenga lugar la descomposición cinética, tendrá reducidos su rendimiento y tiempo de vida.

50 La producción de hidrógeno a partir de gas natural por reformado con vapor de agua es una técnica bien conocida. La reacción de reformado con vapor de agua se puede escribir:

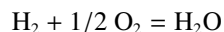


65 Esta reacción está favorecida por la temperatura alta, termodinámicamente así como cinéticamente. Por lo tanto se considera que es una gran ventaja llevar a cabo el reformado con vapor de agua a temperatura alta. Aumentando la temperatura, por ejemplo de 500 a 800°C, la cantidad de hidrógeno producida por la reacción de reformado con

ES 2 280 581 T3

vapor de agua se aumenta en un factor de cuatro a la presión total de 20 bar. Extrayendo hidrógeno por medio de una membrana de hidrógeno, la reacción de reformado con vapor de agua se desplaza a la derecha y se produce más hidrógeno. Las membranas cerámicas densas de hidrógeno, descritas en la presente invención, permiten el uso de temperaturas tan altas como 900°C o por encima, lo que asegura la producción eficaz de hidrógeno puro.

Las condiciones de proceso del proceso relevante definen las inmediaciones de la membrana y representan un papel determinante en la selección del material de la membrana. En las Tablas 1 y 2 se dan ejemplos de parámetros de proceso típicos para la producción de hidrógeno a partir de gas natural reformado con vapor de agua. La presión parcial de oxígeno se determina por el equilibrio:



Ambos procesos se caracterizan por unas condiciones reductoras, con altas presiones parciales de H₂O y CO₂. Las presiones parciales de oxígeno y CO₂, en particular, son parámetros críticos que restringen la elección de materiales para estas membranas de hidrógeno.

TABLA 1

Ejemplo de parámetros de proceso para un proceso de producción de hidrógeno

	Lado del gas de síntesis	Lado del H ₂
Temperatura	700°C	700°C
Presión total	20 bar	1,5 bar
P _{H2}	3-7 bar	0,2-1 bar
P _{O2}	10 ⁻²¹ bar	10 ⁻²¹ - 10 ⁻¹⁹ bar
P _{CO2}	2-7 bar	0 bar
P _{H2O}	3-6 bar	0,5-1,3 bar

TABLA 2

Ejemplo de parámetros de proceso para un proceso de producción de hidrógeno

	Lado del gas de síntesis	Lado del H ₂
Temperatura	900°C	900°C
Presión total	20 bar	1,5 bar
P _{H2}	5-12 bar	0,2-1 bar
P _{O2}	10 ⁻¹⁷ bar	10 ⁻¹⁷ - 10 ⁻¹⁵ bar
P _{CO2}	1-4 bar	0 bar
P _{H2O}	4-5 bar	0,5-1,3 bar

Membranas densas de hidrógeno han sido descritas previamente.

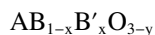
Membranas metálicas basadas en Pd se describen por ejemplo en los documentos US 1.174.631, US 2.773.561, y US 4.388.479. Los principales inconvenientes asociados con estas membranas son el coste del Pd y más aún la insuficiente estabilidad microestructural, y por lo tanto tiempo de vida, a temperaturas que exceden de 400-500°C.

El documento US-A-5.272.871 describe un electrolito sólido conductor de protones que se completa con ánodo y cátodo para electrolisis de vapor de agua. El electrolito sólido conductor de protones está hecho de un material sinterizado de un óxido tipo perovskita aceptador dopado.

ES 2 280 581 T3

El documento EP-0 962 423 describe un proceso para recuperar los productos deseados tanto del lado del ánodo como del lado del cátodo de un reactor de transporte de iones. Como membrana se puede usar una membrana de transporte de iones selectiva para el oxígeno que se puede hacer de óxidos de metales dopados del tipo perovskita.

- 5 El documento US 5.821.185 describe una membrana catalítica que es una membrana mediadora de protones y electrones y que comprende dicha membrana un material de óxido de metal mixto de fase única de fórmula:



10

en la que A se selecciona entre iones Ca, Sr o Ba; B se selecciona entre iones Ce, Tb, Pr, o Th; B' se selecciona entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Ga, o In, o combinaciones de los mismos; y depende de las valencias de A, B y B' y es un número que proporciona el equilibrio de carga y x es mayor o igual que 0,02 y menor o igual que 0,5.

- 15 El principal inconveniente de estas composiciones de membrana es su deficiente estabilidad frente a la reacción con dióxido de carbono.

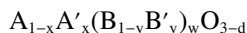
El objeto principal de la presente invención era llegar a una membrana capaz de transportar hidrógeno, y que mostrara buena estabilidad frente a la reacción con dióxido de carbono y frente a la reducción de componentes de óxidos a metales a temperaturas por encima de 600°C.

Otro objeto de la presente invención era llegar a una membrana durable, caracterizada por buena estabilidad microestructural y mecánica a temperaturas por encima de 600°C.

- 25 Los inventores encontraron que ciertas clases de óxidos metálicos multicomponentes son particularmente adecuados como materiales de membrana de hidrógeno en procesos con temperaturas por encima de 600°C en los que la corriente de gas de alimentación contiene hidrocarburos parcialmente oxidados a presión elevada, y consiguientemente la corriente de gas de alimentación se caracteriza por una presión parcial de oxígeno baja y unas presiones parciales de dióxido de carbono y agua altas. Se sabe que los materiales de estas composiciones tienen buena resistencia mecánica y buena estabilidad microestructural a temperaturas de 600 a 1100°C. Adicionalmente, debido a su alta estabilidad frente a dióxido de carbono y agua y alta estabilidad a presiones parciales de oxígeno bajas, estos materiales son particularmente adecuados como membranas para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos parcialmente oxidados.

- 35 Las composiciones según la presente invención se basan en la denominada estructura de perovskita, designada así por el mineral perovskita, $CaTiO_3$. Es bien conocido que el calcio y el titanio se pueden reemplazar o sustituir por un gran número de elementos metálicos reteniendo al mismo tiempo la estructura de perovskita, aunque la mayoría de las composiciones de este tipo o no conducen protones o electrones, o no tienen la estabilidad termodinámica o mecánica requeridas. Los inventores encontraron que las composiciones que se representan por medio la fórmula general $A_{1-x}A'_x(B_{1-y}B'_y)_wO_{3-d}$, en la que A es un elemento lantánido o mezclas de los mismos, A' es un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos, B es cromo, manganeso o hierro, B' es titanio, aluminio, circonio o hafnio, y x, y, w y d representan cada uno un número tal que $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0,9 < w < 1,1$, y d es igual al número que hace neutra la carga del compuesto y está entre cero y aproximadamente 0,6, cumplen todos esos requisitos.

- 45 Por lo tanto una materia objeto de la presente invención es una membrana multicomponente mixta sólida conductora de protones y electrones para uso en un reactor, *caracterizada porque* la membrana comprende un óxido metálico mixto que tiene una estructura representada por la fórmula:



50

en la que A es un elemento lantánido o mezclas de los mismos, A' es un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos, B es cromo, manganeso o hierro, B' es titanio, aluminio, circonio o hafnio, y x, y, w y d representan cada uno un número tal que $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0,9 < w < 1,1$, y d es igual al número que hace neutra la carga del compuesto y es no menor que cero y no mayor que aproximadamente 0,6.

55

Normalmente composiciones que cristalizan en la estructura de perovskita de la fórmula general anterior se hacen estequiométricas, esto es $w=1$. Los inventores encontraron, sin embargo, que variando w en el intervalo desde aproximadamente 0,9 hasta aproximadamente 1,1, se pueden controlar y mejorar importantes propiedades mecánicas tales como comportamiento de deformación y estabilidad microestructural a alta temperatura. La Figura 5 muestra un ejemplo del efecto sobre la deformación a alta temperatura. También se puede reducir la tendencia de los materiales a experimentar desmezclado cinético o descomposición optimizando el valor de w en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1.

- 65 Composiciones representativas de la presente invención incluyen, pero no se restringen: $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_{3-d}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{1,02}O_{3-d}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,98}O_{3-d}$, $La_{0,85}Ca_{0,15}CrO_{3-d}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-d}$, $SrFe_{0,07}Ti_{0,95}O_{3-d}$, $SrCr_{0,05}Ti_{0,95}O_{3-d}$, $La_{0,9}Sr_{0,1}Cr_{0,23}Al_{0,8}O_{3-d}$, $La_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,8}Zr_{0,2}O_{3-d}$, y $La_{0,8}Sr_{0,2}Cr_{0,9}Hf_{0,1}O_{3-d}$.

Composiciones preferidas de la presente invención tienen A' que representa calcio o estroncio. A' que representa magnesio es menos preferida, debido al pequeño tamaño iónico del magnesio. A' que representa bario es menos preferida, debido a que la presencia de bario rebaja la estabilidad hacia dióxido de carbono y vapor de agua.

5 El elemento más preferido representado por A, es lantano. El ión lantano es más grande que los otros iones trivalentes de tierras raras, y las composiciones con A que representa lantano son más estables y tienen una mayor solubilidad de hidrógeno.

10 Composiciones particularmente adecuadas según la presente invención tienen B que representa cromo. Composiciones que contienen cromo tienden a disolver más hidrógeno y son más estables con respecto a reducción del óxido multicomponente a metal.

15 En los procesos en los que el desmezclado cinético potencialmente puede reducir el rendimiento de la membrana, las composiciones más preferidas son las composiciones más simples con $y=0$. En tales casos son particularmente adecuadas composiciones que tienen fórmulas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_w\text{O}_{3-d}$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_w\text{O}_{3-d}$, en las que $0 < x < 0,5$, y $0,9 < w < 1,1$.

La invención se explicará y se perfilará adicionalmente en los siguientes ejemplos y figuras.

20 La Fig. 1 muestra el difractograma de rayos-X del material de membrana de hidrógeno del Ejemplo 1, $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$.

La Fig. 2 muestra el difractograma de rayos-X del material de membrana de hidrógeno del Ejemplo 2, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$.

25 La Fig. 3 muestra las características de permeación de hidrógeno del material de membrana del Ejemplo 2. Las presiones parciales de hidrógeno y de agua en el gas en el lado de la membrana de p_{H_2} alta fueron como sigue:

	Tiempo (h)*)	P_{H_2} (bar)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
30	10-23	0,20	0,02
	23-27	0,12	0,40
	27-28	0,30	0,40
35	28-30	0,60	0,40
	30-31	0,00	0,40
	31-35	0,12	0,40
40	35-70	0,20	0,02
*) después de inicio del experimento			

45 La Fig. 4 muestra las características de permeación de hidrógeno del material de membrana del Ejemplo 3. Las presiones parciales de hidrógeno y de agua en el gas en el lado de la membrana de p_{H_2} alta fueron como sigue:

	Tiempo (h)*)	P_{H_2} (bar)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
50	100-103	0,30	0,40
	103-142	0,10	0,02
	142-145	0,06	0,40
55	145-153	0,30	0,40
	153-165	0,10	0,02
60	165-167	0,06	0,40
	167-173	0,30	0,40
	173-	0,10	0,02
65	*) después de inicio del experimento		

ES 2 280 581 T3

La Fig. 5 muestra el comportamiento de deformación a alta temperatura de los materiales de membrana de los Ejemplos 6 y 7.

Ejemplo 1

Preparación de $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora por una ruta de síntesis química suave en la que se disolvieron en primer lugar las cantidades apropiadas de La_2O_3 y CaCO_3 en ácido nítrico. A esta mezcla líquida se añadió la cantidad apropiada de una solución acuosa 1M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ estandarizada previamente preparada. Se añadió a la mezcla exceso de ácido cítrico, y se evaporó el exceso de agua durante 3 horas a 90°C durante cuyo tiempo tuvo lugar la formación de complejos. El gel resultante se secó al aire durante 14 horas calentando a 140°C, tras lo cual se eliminó la materia orgánica sometiendo la muestra a 500°C durante 2 horas. El polvo se calcinó a 800°C durante 10 horas y a continuación se trituró en un molino planetario con un medio de molturación de circonia estabilizada con itria. La mezcla en polvo se combinó a continuación con un ligante y se comprimió en frío uniaxialmente a un disco de 13 mm $\varnothing$ a 180 MPa. El disco poroso resultante se calentó a 500°C a 3°/min al aire para permitir la combustión controlada del ligante, y luego se calentó adicionalmente a 1700°C en H_2 al 4% en N_2 , se mantuvo a 1700°C durante 5 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Este procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm $\varnothing$ con >95% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 1,00 mm. La fórmula que representa el producto se puede expresar como $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$.

Ejemplo 2

Preparación de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora según el método del Ejemplo 1 excepto que se usó SrCO_3 en lugar de CaCO_3 para dar un producto que se puede representar por la fórmula $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$. El procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm $\varnothing$ con >97% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 1,00 mm.

Ejemplo 3

Preparación de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora según el método del Ejemplo 2 para dar un producto que se puede representar por la fórmula $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-d}$. El procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm $\varnothing$ con >97% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 1,00 mm.

Ejemplo 4

Preparación de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora por una ruta de síntesis química suave en la que se disolvieron en primer lugar las cantidades apropiadas de La_2O_3 y SrCO_3 en ácido nítrico. A esta mezcla líquida se añadió la cantidad apropiada de una solución acuosa 1M de nitrato de manganeso estandarizada previamente preparada. Se añadió a la mezcla exceso de ácido cítrico y se evaporó el exceso de agua durante 3 horas a 90°C, durante cuyo tiempo tuvo lugar la formación de complejos. El gel resultante se secó al aire durante 14 horas calentando a 140°C, tras lo cual se eliminó la materia orgánica sometiendo la muestra a 500°C durante 2 horas. El polvo se calcinó a 900°C durante 10 horas y a continuación se trituró en un molino planetario con un medio de molturación de circonia estabilizada con itria. La mezcla en polvo se combinó a continuación con un ligante y se comprimió en frío uniaxialmente a un disco de 13 mm $\varnothing$ a 180 MPa. El disco poroso resultante se calentó a 500°C a 3°/min al aire para permitir la combustión controlada del ligante, y luego se calentó adicionalmente a 1225°C al aire, se mantuvo a 1225°C durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Este procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm $\varnothing$ con >95% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 0,95 mm. La fórmula que representa el producto puede expresarse como $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3-d}$.

Ejemplo 5

Preparación de $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora por una ruta de síntesis química suave en la que se disolvieron en primer lugar las cantidades apropiadas de SrCO_3 y acetilacetato de titanilo en ácido nítrico. A esta mezcla líquida se añadió la cantidad apropiada de una solución acuosa 1M de nitrato de hierro estandarizada previamente preparada. Se añadió a la mezcla exceso de ácido cítrico y se evaporó el exceso de agua durante 3 horas a 90°C, durante cuyo tiempo tuvo lugar la formación de complejos. El gel resultante se secó al aire durante 14 horas calentando a 140°C, tras lo cual se eliminó la materia orgánica sometiendo la muestra a 500°C durante 2 horas. El polvo se calcinó a 900°C durante 10 horas y a continuación se trituró en un molino planetario con un medio de molturación de circonia estabilizada con

itria. La mezcla en polvo se combinó a continuación con un ligante y se comprimió en frío uniaxialmente a un disco de 13 mm Ø a 180 MPa. El disco poroso resultante se calentó a 500°C a 3°/min al aire para permitir la combustión controlada del ligante, y luego se calentó adicionalmente a 1300°C al aire, se mantuvo a 1300°C durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Este procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm Ø con >95% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 0,80 mm. La fórmula que representa el producto se puede expresar como $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,95}\text{Fe}_{0,07})\text{O}_{3-d}$.

Ejemplo 6

10 Preparación de $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,97}\text{O}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora por una ruta de síntesis química suave en la que se disolvieron en primer lugar cantidades apropiadas de CaCO_3 y acetilacetato de titanilo en ácido nítrico. A esta mezcla líquida se añadió la cantidad apropiada de una solución acuosa 1M de nitrato de hierro estandarizada previamente preparada. Se añadió a la mezcla exceso de ácido cítrico y se evaporó el exceso de agua durante 3 horas a 90°C, durante cuyo tiempo tuvo lugar la formación de complejos. El gel resultante se secó al aire durante 14 horas calentando a 140°C, tras lo cual se eliminó la materia orgánica sometiendo la muestra a 500°C durante 2 horas. El polvo se calcinó a 900°C durante 10 horas y a continuación se trituró en un molino planetario con un medio de molturación de circonia estabilizada con itria. La mezcla en polvo se combinó a continuación con un ligante y se comprimió en frío uniaxialmente a un disco de 13 mm Ø a 180 MPa. El disco poroso resultante se calentó a 500°C a 3°/min al aire para permitir la combustión controlada del ligante, y luego se calentó adicionalmente a 1150°C al aire, se mantuvo a 1150°C durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Este procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm Ø con >95% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 1,00 mm. La fórmula que representa el producto se puede expresar como $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{0,97}\text{O}_{3-d}$.

Ejemplo 7

Preparación de $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1,03}\text{O}_{3-d}$

Se preparó una membrana mixta sólida conductora según el método del Ejemplo 6 para dar un producto que se puede representar por la fórmula $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1,03}\text{O}_{3-d}$. El procedimiento dio un disco desgasificado de 10 mm Ø con >95% de la densidad teórica. La membrana se pulió por ambos lados a un acabado superficial de 1 micra y espesor de 1,00 mm.

Ejemplo 8

Estructura de $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$ Y $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$

En las Figs. 1 y 2 se muestran difractogramas XRD de los materiales de las membranas de hidrógeno de los Ejemplos 1 y 2. Ambos materiales son de fase única y poseen estructura de perovskita.

Ejemplo 9

Ensayo de permeación de hidrógeno de una membrana densa de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_{3-d}$

El disco de membrana mixta conductora de protones y electrones del Ejemplo 2 se unió a un tubo de alúmina colocando un anillo de oro entre la membrana y el tubo de alúmina y un anillo de oro entre la membrana y una estructura de cuarzo de soporte. El conjunto de la membrana se calentó a 1050°C a los que se ablandó el oro y se formó un cierre entre la membrana y el tubo de alúmina.

Inicialmente, se descargaron 200 ml/min (STP) de nitrógeno por la superficie exterior (P_{H_2} alta o primaria) de la membrana, y 100 ml/min (STP) de helio por la superficie interior (P_{H_2} baja o secundaria). El análisis del contenido de oxígeno y nitrógeno de la corriente de helio de salida por medio de cromatografía de gases mostró la ausencia de fugas de gas internas o externas.

Después del ensayo inicial de fugas, se descargaron 200 ml/min (STP) de una mezcla de nitrógeno, hidrógeno (0-60%) y agua (2-40%) por la superficie de la membrana de P_{H_2} alta, y 100 ml/min (STP) de helio por la superficie de P_{H_2} baja. Las concentraciones de hidrógeno y agua en la corriente de helio de salida se midieron por medio del cromatógrafo de gases, así como nitrógeno y oxígeno. El flujo de hidrógeno y oxígeno a través de la membrana se puede calcular a partir de esos contenidos medidos. En ausencia de fugas, se pueden usar las siguientes fórmulas:

$$J_{\text{H}_2} = (X_{\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \frac{F_{\text{tot}}}{A_{\text{mem}}}$$

$$J_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{F_{\text{tot}}}{A_{\text{mem}}}$$

ES 2 280 581 T3

En las que J_{H_2} es el flujo de hidrógeno por área de membrana, J_{O_2} es el flujo de oxígeno por área de membrana, X_{H_2} es la fracción molar de H_2 en la corriente de barrido de He de salida, X_{H_2O} es la fracción molar de H_2O en la corriente de barrido de He de salida, F_{tot} es el caudal total de gas que sale del compartimento de P_{H_2} baja de la celda de permeación de hidrógeno, y A_{mem} es el área activa de la membrana. El flujo de hidrógeno y oxígeno se determinó a
5 varias temperaturas entre 400°C y 1060°C.

La Fig. 3 muestra el flujo de hidrógeno y oxígeno (abscisa izquierda, líneas de dibujo continuas) y la temperatura (abscisa derecha, cruces) como funciones del tiempo durante el ensayo de permeación de hidrógeno. El flujo de hidrógeno a 1000°C y espesor de membrana de 1,0 mm, con $P_{H_2} = 0,6$ bar y $P_{H_2O} = 0,4$ bar en el gas primario, fue 0,02
10 ml/(cm²min).

Ejemplo 10

Ensayo de permeación de hidrógeno de una membrana densa de $La_{0,75}Sr_{0,25}CrO_{3-d}$
15

El disco de membrana mixta conductora de protones y electrones del Ejemplo 3 se montó en la instalación del ensayo de permeación según el Ejemplo 9. Se realizó un ensayo de permeación según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9.

La Fig. 4 muestra el flujo de hidrógeno y oxígeno (abscisa izquierda, líneas de dibujo continuas) y la temperatura (abscisa derecha, cruces) como funciones del tiempo durante el ensayo de permeación de hidrógeno. El flujo de hidrógeno a 1030°C y espesor de membrana de 1,0 mm, con $P_{H_2} = 0,3$ bar y $P_{H_2O} = 0,4$ bar en el gas primario, fue 0,01
20 ml/(cm²min).

Ejemplo 11

Ensayo de deformación a alta temperatura de una membrana densa de $Ca(Fe_{0,1}Ti_{0,9})_{0,97}O_{3-d}$ y una membrana densa de $Ca(Fe_{0,1}Ti_{0,9})_{1,03}O_{3-d}$
25

Los discos de membranas mixtas conductoras de protones y electrones de los Ejemplos 6 y 7 se cortaron en barras rectangulares. Estas barras se montaron en un caballete de flexión de 3 puntos a alta temperatura y se mantuvieron a la temperatura del ensayo durante un prolongado período de tiempo mientras se aplicaba una pequeña carga. Después del enfriamiento, se determinó la deformación permanente de la barra midiendo la desviación en el punto medio, y se relacionó ésta con las condiciones de la carga y la temperatura y duración del ensayo.
30

La Fig. 5 muestra la tasa de tensión normalizada frente a la temperatura de los discos de membrana de los Ejemplos 6 y 7. El disco de membrana de $Ca(Fe_{0,1}Ti_{0,9})_{0,97}O_{3-d}$ tiene una resistencia considerablemente más alta frente a la deformación que el disco de membrana de $Ca(Fe_{0,1}Ti_{0,9})_{1,03}O_{3-d}$. Esto ilustra la importancia de la relación A/B, o el valor de w de la fórmula $A_{1-x}A'_x(B_{1-y}B'_y)_wO_{3-d}$.
35
40

45

50

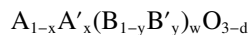
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una membrana multicomponente mixta sólida conductora de protones y electrones para uso en un reactor, **caracterizada** porque la membrana comprende un óxido de metal mixto que tiene una estructura representada por la fórmula



en la que A es un elemento lantánido o mezclas de los mismos, A' es un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos, B es cromo, manganeso o hierro, B' es titanio, aluminio, circonio o hafnio, y x, y, w y d representan cada uno un número tal que $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0,9 < w < 1,1$, y d es igual al número que hace neutra la carga del compuesto y es no menor que cero y no mayor que aproximadamente 0,6.

2. Una membrana según la reivindicación 1, **caracterizada** porque A' es esencialmente estroncio o calcio.

3. Una membrana según la reivindicación 1, **caracterizada** porque A es esencialmente lantano.

4. Una membrana según la reivindicación 1, **caracterizada** porque B es cromo e $y=0$.

5. Una membrana según la reivindicación 1, **caracterizada** porque A' es esencialmente estroncio o calcio, A es esencialmente lantano, B es cromo e $y=0$.

6. Uso de la membrana según las reivindicaciones 1 a 5, para la producción de hidrógeno y mezclas de hidrógeno.

7. Uso de la membrana según las reivindicaciones 1 a 5, en procesos de generación de calor y energía.

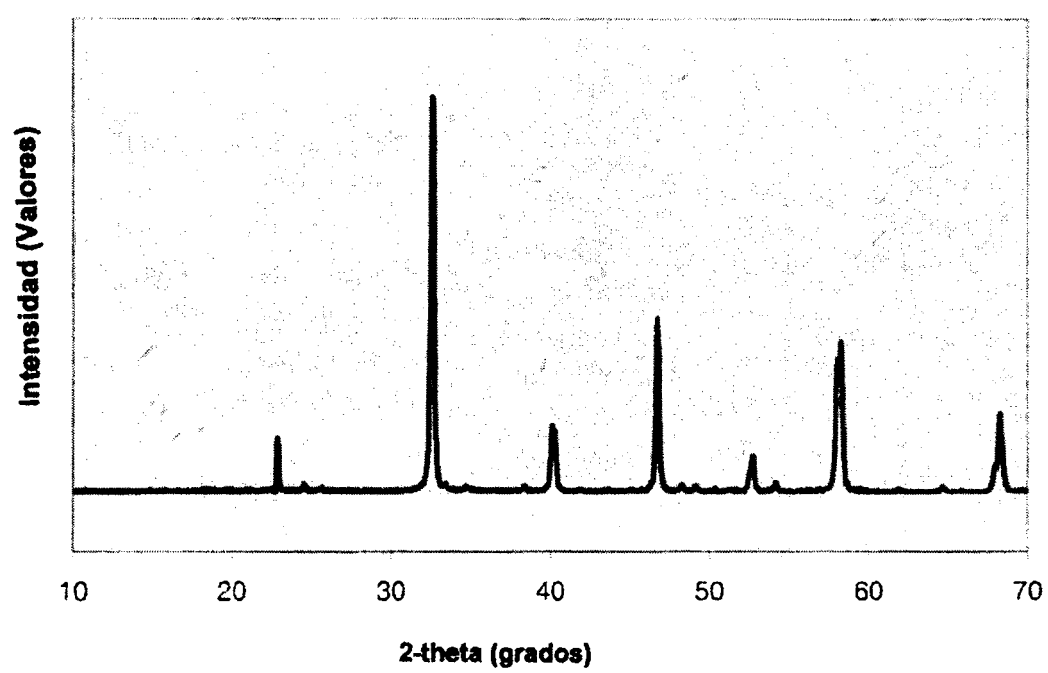


FIG. 1

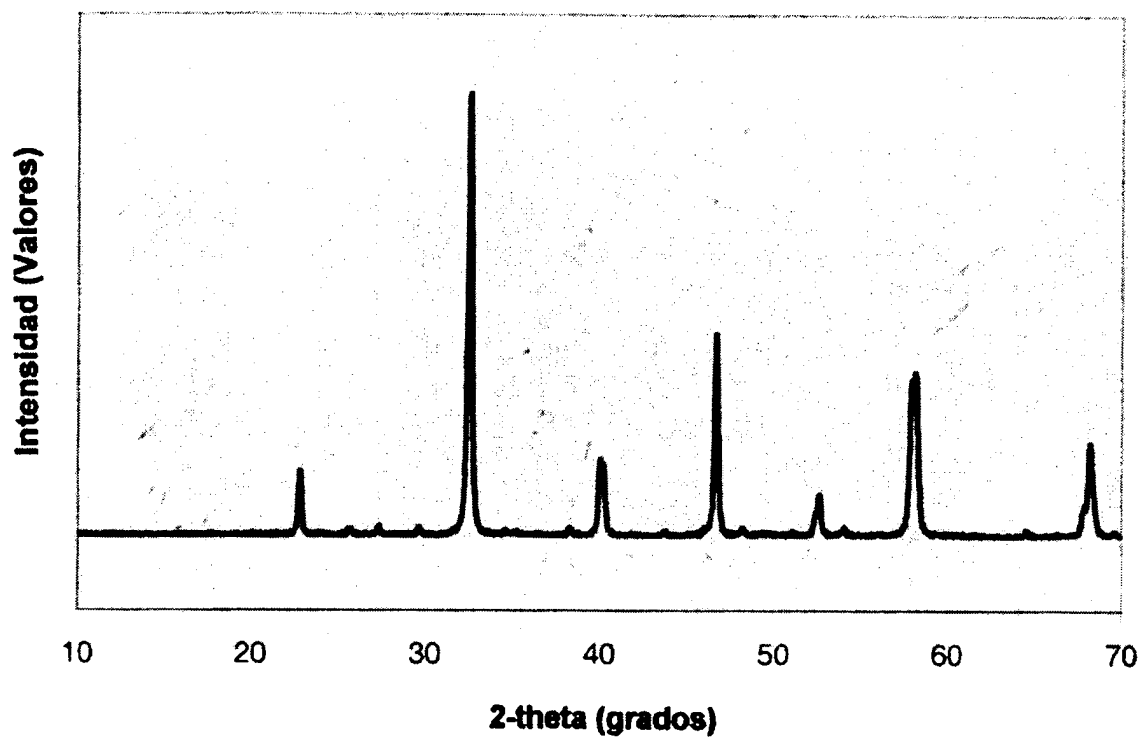


FIG. 2

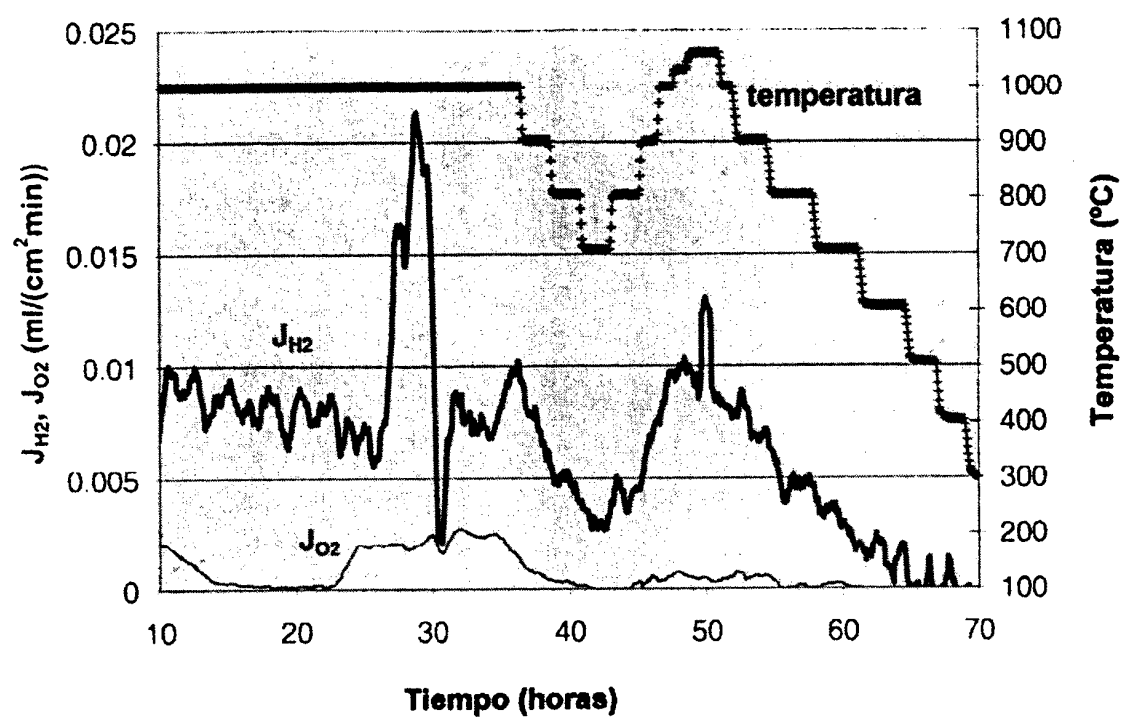


FIG. 3

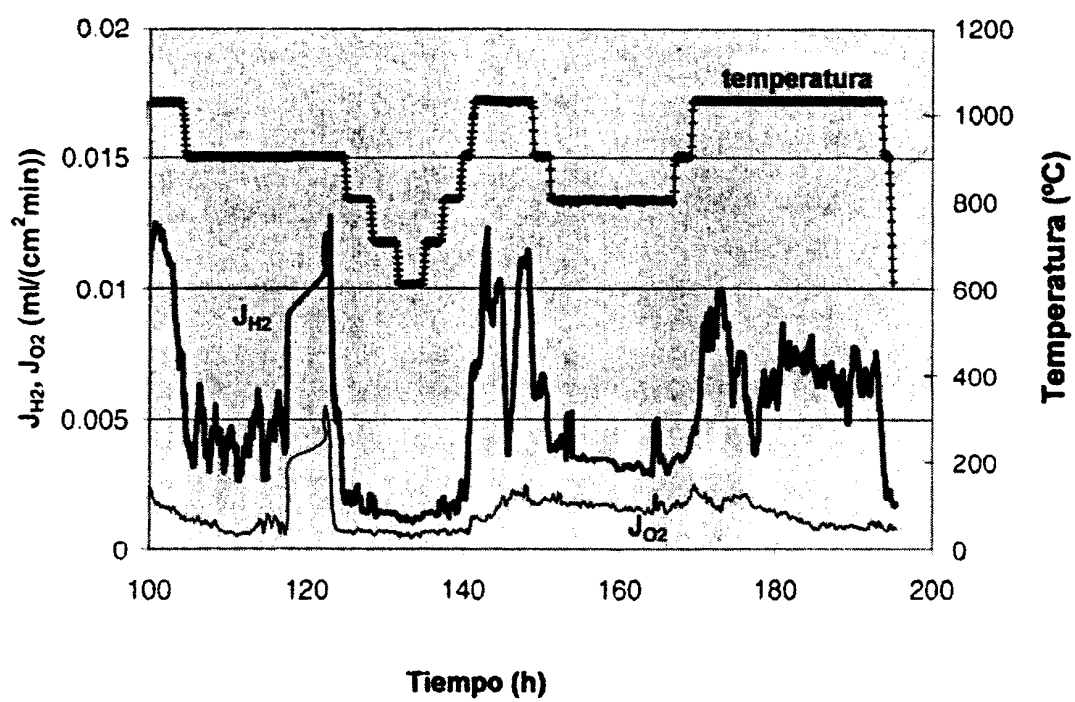


FIG. 4

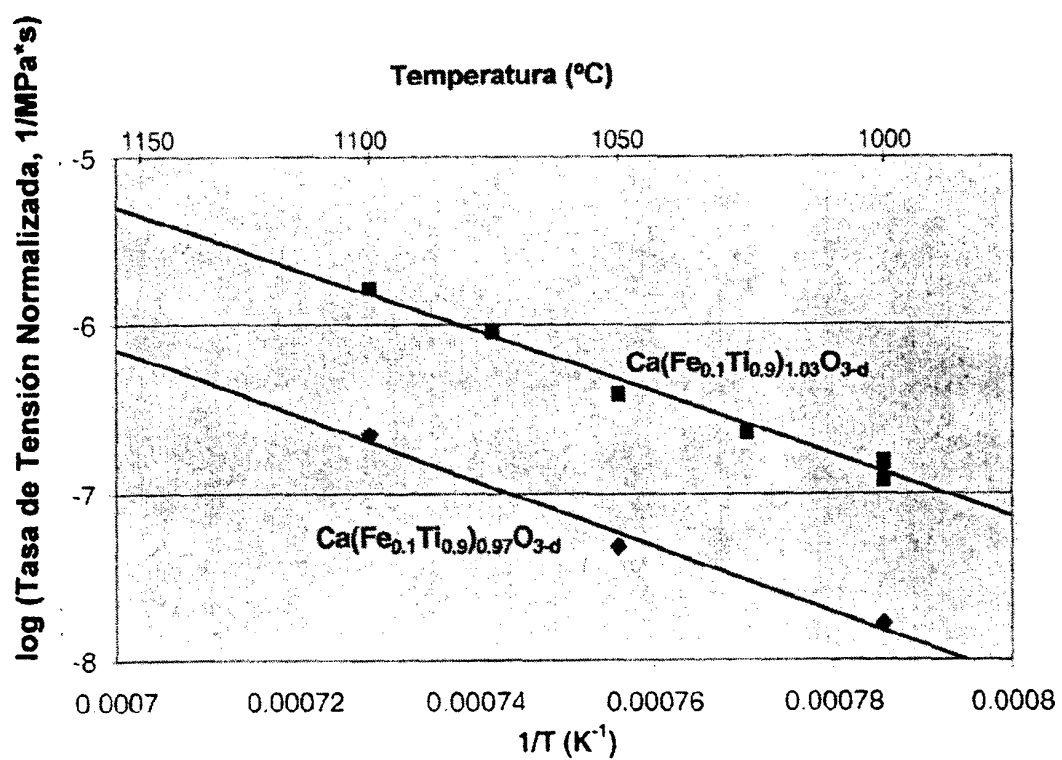


FIG. 5