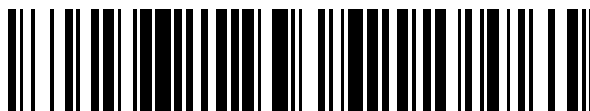


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 736**

51 Int. Cl.:
C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/42 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07837209 .1**
 96 Fecha de presentación: **22.08.2007**
 97 Número de publicación de la solicitud: **2054355**
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto**

30 Prioridad:
22.08.2006 US 507486

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2012

73 Titular/es:
PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.
39 OLD RIDGEBURY ROAD
DANBURY, CT 06810-5113, US

72 Inventor/es:
NAGABHUSHANA, Nagendra;
LANE, Jonathan Andrew;
CHRISTIE, Gervase Maxwell y
VAN HASSEL, Bart Antonie

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 379 736 T3

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 de transporte iónico de oxígeno de material compuesto

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto, en la que una capa densa que tiene fases conductoras electrónica e iónica está soportada sobre una capa de soporte porosa. Más particularmente, la presente invención se refiere a tal membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto en la que la fase electrónica es un óxido metálico similar a la perovskita que contiene vanadio, la fase iónica es una circonia estabilizada y la capa de soporte porosa está formada de una circonia parcialmente estabilizada.

Antecedentes de la invención

10 Las membranas de transporte iónico de oxígeno de material compuesto se han propuesto para diversos usos que implican la producción de oxígeno esencialmente puro por separación del oxígeno de una alimentación que contiene oxígeno mediante el transporte iónico del oxígeno a través de tal membrana. Por ejemplo, tal membrana se puede usar en dispositivos de combustión para apoyar la combustión oxígeno-combustible o para reacciones de oxidación parcial que implican la producción de gases de síntesis.

15 En tales membranas, el transporte iónico de oxígeno se produce principalmente dentro de una capa densa que permite tanto el transporte de los iones oxígeno como el transporte electrónico a temperaturas elevadas. El oxígeno de una alimentación que contiene oxígeno se ioniza sobre una superficie de la membrana y los iones oxígeno resultantes son conducidos a través de la capa densa y emergen en el lado opuesto de la misma para recombinarse a oxígeno elemental. En la recombinación, los electrones son liberados y son transportados de vuelta a través de la membrana para ionizar el oxígeno.

20 Tales membranas pueden emplear dos fases, una fase iónica para conducir los iones oxígeno y una fase electrónica para conducir los electrones. A fin de minimizar la resistencia de la membrana al transporte iónico, tales membranas se preparan tan finas como sea práctico, y están soportadas sobre capas de soporte porosas. La membrana de transporte de oxígeno de material compuesto resultante puede ser fabricada como un elemento plano o como un tubo en el que la capa densa está situada bien en el interior o bien en el exterior del tubo.

25 Un ejemplo de una membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto se describe en la patente de EE.UU. 5.240.480, que tiene una capa densa soportada sobre dos capas porosas. La capa densa puede estar formada por una fase conductora iónica que contiene circonia estabilizada con ytrio y una fase conductora electrónica que está formada por platino u otro metal noble. La capa porosa adyacente a la capa densa es activa y es capaz de conducir iones oxígeno y electrones. La otra capa porosa puede ser circonia estabilizada con ytrio o circonia estabilizada con calcio.

30 En la patente europea EP 0438902 se describe una membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto con una capa de una mezcla de, p.ej., manganita de lantano-estroncio-hierro-cromo y ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 o Sc_2O_3 como fase conductora de iones oxígeno. La capa puede estar soportada sobre una capa porosa de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 o Sc_2O_3 .

35 La patente de EE.UU. 5.478.444 describe un material de dos fases capaz de transportar iones oxígeno y electrones. La fase conductora de iones oxígeno puede ser un óxido de cerio metálico que incorpora un estabilizador de ytrio y un dopante que puede ser hierro o cobalto. La fase conductora electrónica puede ser una perovskita que contiene lantano, estroncio, magnesio y cobalto o lantano, estroncio, cobalto y hierro.

40 La patente de EE.UU. 5.306.411 describe una membrana de fase dual que tiene una fase conductora iónica formada por circonia estabilizada con Sc_2O_3 . La fase electrónicamente conductora puede ser un material de perovskita que contiene, por ejemplo, lantano, estroncio, hierro, cromo y vanadio. La capa densa resultante puede estar soportada sobre circonia estabilizada con ytria.

45 El problema que existe con todas las membranas de transporte iónico de oxígeno de material compuesto es de resistencia y durabilidad. Este problema surge en parte debido a las altas temperaturas que se dan cuando se usan tales membranas en relación con la combustión oxígeno-combustible y en reactores. Dado que la capa densa es muy fina, debe estar soportada. Como resultado, debe haber una estrecha concordancia entre la expansión térmica de la capa densa, su soporte poroso y cualquier capa porosa activa intermedia. Adicionalmente, existe un problema más cuando tales membranas son sometidas a altas presiones parciales de oxígeno. Se producen altas presiones parciales de oxígeno en los dispositivos de combustión porque tan pronto como el oxígeno emerge de la membrana, es consumido por la reacción con el combustible. Esto da como resultado una expansión química debida al entorno altamente reductor. Adicionalmente, las perovskitas, cuando se usan como soportes, son particularmente susceptibles a un fenómeno conocido como "creep" o deformación, en el que el material fallará bajo tensiones térmicas y mecánicas prolongadas.

Como se discutirá, la presente invención proporciona un elemento de membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto que es más robusto que las membranas de material compuesto de la técnica anterior discutidas anteriormente y que es particularmente adecuado para entornos de alta temperatura y expansión química.

Compendio de la invención

5 La presente invención proporciona una membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto que comprende una capa densa que tiene una fase electrónica y una fase iónica. Como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término capa "densa" significa una capa en la que la capa cerámica no tiene porosidad conectada.

10 De acuerdo con la presente invención, la fase electrónica es $(La_uSr_vCe_{1-u-v})_wCr_xMn_yV_zO_{3-\delta}$, donde u es de 0,7 a 0,9, v es de 0,1 a 0,3 y $(1-u-v)$ es mayor que o igual a cero, w es de 0,94 a 1, x es de 0,67 a 0,77, y es de 0,2 a 0,3, z es de 0,015 a 0,03, y $x+y+z = 1$. La fase iónica es $Zr_xSc_yA_zO_{2-\delta}$, donde y' es de 0,08 a 0,15, z' es de 0,01 a 0,03, $x'+y'+z' = 1$ y A es Y o Ce o mezclas de Y y Ce.

La capa densa está soportada por una capa de soporte porosa. La capa de soporte porosa está formada por $Zr_xA_yO_{2-\delta}$, donde y'' es de 0,03 a 0,05, $x''+y'' = 1$, A es Y o Sc o Al o Ce o mezclas de Y, Sc, Al y Ce.

15 Hay muchas ventajas de los materiales usados en la presente invención sobre la técnica anterior. Una ventaja principal de la presente invención es que todos los materiales tienen un emparejamiento de expansión térmica muy estrecho, porque poseen todos una expansión lineal muy baja. Además, todos los materiales tienen una expansión química limitada, y esto es particularmente importante para la perovskita elegida para la fase electrónica de la capa densa. A este respecto, el uso de tal perovskita es particularmente ventajoso, a diferencia de un metal, porque se tendría que usar un metal noble para impedir la oxidación. El problema obvio con el uso de un metal noble es de 20 gasto. Al mismo tiempo, la perovskita que contiene vanadio es un material particularmente difícil de sinterizar. Sin embargo, como se discutirá más adelante, los inventores de la presente invención han solucionado tal problema, permitiendo su uso en la membrana de transporte de oxígeno. Además, el soporte es particularmente robusto debido al uso de circonia parcialmente estabilizada.

25 Puede ser provista una capa intermedia porosa entre la capa densa y la capa de soporte porosa. Tal capa intermedia porosa puede estar compuesta de la fase electrónica y la fase iónica de la capa densa. Además, puede ser provista una capa de intercambio superficial, que está sobre la capa densa de tal modo que la capa densa está situada entre la capa de intercambio superficial y la capa intermedia porosa. La capa de intercambio superficial puede incorporar un conductor electrónico adicional compuesto de $(La_{x'''}Sr_{1-x'''})_{y'''}MO_{3-\delta}$, donde x''' es de 0,2 a 0,8, y''' es de 0,95 a 1, M = Mn, Fe, y un conductor iónico adicional compuesto de $Zr_x^{IV}Sc_y^{IV}A_z^{IV}O_{2-\delta}$, donde y^{IV} es de 0,08 a 30 0,15, z^{IV} es de 0,01 a 0,03, $x^{IV}+y^{IV}+z^{IV} = 1$ y A = Y, Ce.

Preferiblemente, la fase iónica constituye entre 35 por ciento y 65 por ciento en volumen de cada una de la capa densa y la capa porosa intermedia, y el resto la fase electrónica, y el conductor iónico adicional constituye entre 35 por ciento y 65 por ciento en volumen de la capa de intercambio superficial, y el resto el conductor electrónico adicional. Preferiblemente, la fase iónica constituye aproximadamente 50 por ciento en volumen de cada una de la 35 capa densa y la capa intermedia porosa, y el resto la fase electrónica, y el conductor iónico adicional constituye aproximadamente 50 por ciento en volumen de la capa de intercambio superficial, y el resto el conductor electrónico.

Preferiblemente, en la capa densa, la fase electrónica es $(La_{0,825}Sr_{0,175})_{0,97}Cr_{0,76}Mn_{0,225}V_{0,015}O_{3-\delta}$ y la fase iónica es $Zr_{0,89}Sc_{0,1}Y_{0,01}O_{2-\delta}$. La capa de soporte porosa está formada preferiblemente de $Zr_{0,97}Y_{0,03}O_{2-\delta}$. En la capa de 40 intercambio superficial, si se usa, el conductor iónico adicional es $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-\delta}$. En una realización particularmente preferida de la presente invención, la capa intermedia porosa tiene un primer grosor de entre 20 micrómetros y 60 micrómetros, un primer tamaño medio de poro de entre 0,1 micrómetros y 0,5 micrómetros y una primera porosidad de entre 40 por ciento y 60 por ciento. En tal realización, la capa de soporte porosa puede tener preferiblemente un segundo grosor de entre 1 mm y 2,5 mm, un segundo tamaño medio de poro de entre 2 45 micrómetros y 5 micrómetros y una segunda porosidad de entre 40 por ciento y 60 por ciento. La capa de intercambio superficial puede tener un tercer grosor de entre 10 micrómetros y 25 micrómetros, un tercer tamaño medio de poro de entre 0,1 micrómetros y 0,5 micrómetros y una tercera porosidad de entre 40 por ciento y 60 por ciento.

Es de hacer notar que, como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones, el término "tamaño de 50 poro" significa diámetro medio de poro determinado por análisis estereológico cuantitativo de intersección de líneas, una técnica bien conocida en la técnica.

Breve descripción del dibujo

Aunque la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que señalan claramente el objeto que los solicitantes consideran como su invención, se cree que la invención sería entendida mejor cuando se tome en relación con el 55 dibujo acompañante, en el que la única Figura es una micrografía electrónica de barrido de una membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto de la presente invención.

Descripción detallada

Con referencia a la única figura, se ilustra una membrana 1 de transporte iónico de oxígeno de la presente invención. La membrana 1 de transporte iónico de oxígeno tiene una capa 10 densa soportada sobre un soporte 12 poroso. Pueden ser provistas una capa 14 porosa intermedia y una capa 16 de intercambio superficial opcionales.

- 5 La capa 10 densa funciona para separar el oxígeno de una alimentación que contiene oxígeno expuesta a una superficie de la membrana 1 de transporte iónico de oxígeno, y contiene fases conductoras electrónica e iónica. Como se discutió anteriormente, la fase electrónica es de $(La_uSr_vCe_{1-u-v})_wCr_xMn_yV_zO_{3-\delta}$, donde u es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 0,9, v es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 y $(1-u-v)$ es mayor que o igual a cero, w es de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 1, x es de aproximadamente 0,67 a aproximadamente 0,77, y es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,3, z es de aproximadamente 0,015 a aproximadamente 0,03, y $x+y+z = 1$. La fase iónica es $Zr_x'Sc_y'A_z'O_{2-\delta}$, donde y' es de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,15, z' es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,03, $x'+y'+z' = 1$ y A es Y o Ce o mezclas de Y y Ce. Es de hacer notar que, dado que la cantidad $(1-u-v)$ puede ser igual a cero, puede no estar presente el cerio dentro de una fase electrónica de la presente invención.
- 10
- 15 La capa 12 de soporte porosa está formada de $Zr_x''A_y''O_{2-\delta}$, donde y'' es de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,05, $x''+y'' = 1$, A es Y o Sc o Al o Ce o mezclas de Y, Sc, Al y Ce.

La membrana 1 de transporte iónico de oxígeno está diseñada específicamente para ser usada en relación con aplicaciones de combustión oxígeno-combustible, así como aplicaciones que implican reacciones químicas. La aplicación de la presente invención no está limitada, sin embargo, a tales usos. Sin embargo, donde la aplicación implica combustión de combustible, el uso de la capa 14 intermedia porosa aumenta la velocidad de oxidación del combustible en esa interfaz proporcionando una alta área superficial donde el combustible puede reaccionar con el oxígeno o iones de oxígeno bajo la formación de productos de oxidación parcial o completa. Los iones oxígeno se difunden a través de la matriz conductora mixta de esta capa porosa hacia el soporte 12 poroso y reaccionan con el combustible que se difunde hacia dentro desde el soporte 12 poroso hasta esta capa 14 intermedia porosa. Preferiblemente, la capa 14 intermedia porosa está formada de las mismas fases electrónica e iónica que la capa 10 densa.

20

25

Cualquier realización de la presente invención puede incorporar ventajosamente una capa 16 de intercambio superficial que está sobre la capa densa opuesta a la capa intermedia porosa si se usa la misma. La capa 16 de intercambio superficial aumenta la velocidad de intercambio superficial aumentando el área superficial de la capa 10 densa, a la vez que proporciona un camino para que los iones oxígeno resultantes se difundan a través de la fase de óxido conductor mixto hacia la capa 10 densa y para que las moléculas de oxígeno se difundan a través del espacio de poros abiertos a la misma. La capa 16 de intercambio superficial, por tanto, reduce la pérdida de fuerza impulsora en el proceso de intercambio y aumenta de este modo el flujo de oxígeno alcanzable. Como se indicó anteriormente, también puede ser una mezcla de dos fases que contiene un conductor electrónico compuesto de $(La_x'''Sr_{1-x'''}M)_{y'''}MO_{3-\delta}$, donde x''' es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,8, y''' es de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1, M = Mn, Fe, y un conductor iónico compuesto de $Zr_x^{iv}Sc_y^{iv}A_z^{iv}O_{2-\delta}$, donde y^{iv} es de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,15, z^{iv} es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,03, $x^{iv}+y^{iv}+z^{iv} = 1$ y A = Y, Ce.

30

35

En una realización particularmente preferida de la presente invención, la capa 10 densa incorpora una fase electrónica compuesta de $(La_{0,825}Sr_{0,175})_{0,97}Cr_{0,76}Mn_{0,225}V_{0,015}O_{3-\delta}$ y una fase iónica compuesta de $Zr_{0,89}Sc_{0,1}Y_{0,01}O_{2-\delta}$. En tal realización, la capa 12 de soporte porosa está formada de $Zr_{0,97}Y_{0,03}O_{2-\delta}$ y la capa de intercambio superficial incorpora un conductor iónico compuesto de $Zr_{0,89}Sc_{0,1}Y_{0,01}O_{2-\delta}$ y un conductor electrónico compuesto de $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-\delta}$. Preferiblemente, la capa 14 intermedia porosa tiene un grosor de entre aproximadamente 20 micrómetros y aproximadamente 60 micrómetros, un tamaño medio de poro de entre aproximadamente 0,1 micrómetros y aproximadamente 0,5 micrómetros y una primera porosidad de entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 60 por ciento. La capa 12 de soporte porosa tiene preferiblemente un grosor de entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 2,5 mm, un tamaño medio de poro de entre aproximadamente 2 micrómetros y aproximadamente 5 micrómetros y una porosidad de entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 60 por ciento. La capa 16 de intercambio superficial tiene un grosor de entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 25 micrómetros, un tamaño medio de poro de entre aproximadamente 0,1 micrómetros y aproximadamente 0,5 micrómetros y una porosidad de entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 60 por ciento.

40

45

50

Como ejemplo de fabricación de un elemento de membrana de transporte de oxígeno de la presente invención, se fabrica primero una capa 12 de soporte porosa a partir de polvo de circonia estabilizado con ytrio granulado por pulverización, que tiene una fórmula química de $Zr_{0,97}Y_{0,03}O_{2-\delta}$ (en lo sucesivo, "Polvo YSZ"). El tamaño de partícula de tal polvo es $d_{50} = 0,6 \mu m$ (aproximadamente un percentil de 50 de las partículas tienen un tamaño de partícula por debajo de $0,6 \mu m$). Después el polvo es mezclado en húmedo con carbono vítreo que tiene un tamaño de partícula de un d_{50} de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 12 μm y almidón que tiene un tamaño de partícula de un d_{50} de aproximadamente 34 μm . La mezcla contiene aproximadamente 10 por ciento de carbono vítreo, 15 por ciento de almidón y el resto del polvo de circonia estabilizada con ytrio. Es deseable que el elemento de membrana de transporte de oxígeno sea no poroso en los extremos para fines de sellado. Como tal, el Polvo YSZ

55

60

se mezcla con un aglutinante tal como PVB (Polivinil butiral) que se puede obtener de Sigma-Aldrich, 3050 Spruce Street, St. Louis, MO 63103, y después se vierte en un molde de isoprensado. El molde de isoprensado puede ser un tubo flexible de 20 mm de grosor que tiene un diámetro interior de aproximadamente 24,75 mm y un mandril interno de 17,75 mm de diámetro.

- 5 Después de eso, la mezcla de Polvo YSZ, carbono, almidón y el aglutinante se vierte en el molde, y una cantidad adicional de la mezcla de Polvo YSZ y aglutinante solo se vierte después en el molde. Como resultado, los extremos de la capa 12 de soporte serán no porosos y una sección central será porosa.

Después se somete el molde a una presión hidrostática de aproximadamente 138 MPa (20 ksi) para formar un tubo verde. Después de que se ha formado el tubo verde, el tubo puede ser entonces cocido en un horno a 1000°C durante 4 horas para conseguir una resistencia razonable para su manejo posterior. Después de la cocción, se puede comprobar la porosidad, permeabilidad/tortuosidad del tubo resultante, y se almacena en una estufa seca a 60°C.

Después de formar el tubo verde, se forma entonces la capa 14 porosa intermedia. Se prepara una mezcla de aproximadamente 34 gramos de unos polvos que tienen fases electrónica e iónica y las fórmulas químicas (La_{0,825}Sr_{0,175})_{0,97}Cr_{0,76}Mn_{0,225}V_{0,015}O_{3-δ} ("LSCMV") y Zr_{0,89}Sc_{0,1}Y_{0,01}O_{2-δ} ("YScZ"), respectivamente, de tal modo que la mezcla contiene proporciones iguales en volumen de LSCMV y YScZ. A la mezcla, se le añaden 100 gramos de tolueno, 20 gramos del aglutinante del tipo mencionado anteriormente, 400 gramos de medio de molienda de YSZ (zirconia estabilizada con ytria) de 1,5 mm de diámetro. Después, la mezcla se muele durante aproximadamente 6 horas para formar una suspensión (d₅₀ de aproximadamente 0,34 μm). Después se añaden a la suspensión aproximadamente 6 gramos de negro de humo que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente d₅₀ = 0,8 μm y se muele durante 2 horas adicionales. Se añadieron a la suspensión 10 gramos adicionales de tolueno y aproximadamente 10 gramos de aglutinante adicional y se mezcló durante entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2 horas. Después, la pared interior del tubo verde formado anteriormente se reviste vertiendo la suspensión, manteniéndola una vez durante 5 segundos, y vertiendo el residuo de vuelta a la botella. Después el tubo verde revestido se seca y se cuece a 850°C durante 1 hora en aire para la eliminación por combustión del aglutinante.

Después se aplica la capa 10 densa. Se prepara una mezcla que pesa aproximadamente 40 gramos que contiene los mismos polvos que los usados en formar la capa 14 porosa intermedia, discutida anteriormente, excepto que la relación entre LSCMV y YScZ es aproximadamente 40/60 en volumen; después se añaden 2,4 gramos de nitrato de cobalto {Co(NO₃)₂·6H₂O}, 95 gramos de tolueno, 5 gramos de etanol, 20 gramos del aglutinante identificado anteriormente, 400 gramos de medio de molienda de YSZ de 1,5 mm de diámetro a la mezcla y se muele la misma durante aproximadamente 10 horas para formar una suspensión (d₅₀ ~ 0,34 μm). De nuevo, se añaden a la suspensión aproximadamente 10 gramos de tolueno y aproximadamente 10 gramos de aglutinante y se mezcla durante entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2 horas. Después, se reviste la pared interior del tubo vertiendo la suspensión, manteniéndola una vez durante 10 segundos, y vertiendo el residuo de vuelta a la botella. Después se almacena el tubo seco antes de cocer las capas en un entorno controlado.

El tubo verde revestido se pone después sobre una pieza cerámica de sujeción en un horno de tubo horizontal y se ponen tubos de alúmina porosa impregnados con nitrato de cromo cerca del tubo revestido para saturar el entorno con vapor de cromo. Los tubos son calentados en aire estático a aproximadamente 800°C para la eliminación por combustión del aglutinante, y el entorno es cambiado a una atmósfera de una mezcla de nitrógeno saturado (nitrógeno y vapor de agua) que contiene aproximadamente 4 por ciento en volumen de hidrógeno, para dejar que las perovskitas conductoras electrónicas que contienen vanadio se sintericen de manera apropiada. El tubo es mantenido a 1400°C durante 8 horas y después enfriado en nitrógeno para completar la sinterización de los materiales. Se comprueban las velocidades de fuga de helio del tubo sinterizado, que deben ser menores que 10⁻⁷ Pa.

Después se aplica la capa 16 de intercambio superficial. Se prepara una mezcla de polvos que contiene aproximadamente 35 gramos de cantidades iguales de fases iónica y electrónica que tienen las fórmulas químicas de Zr_{0,89}Sc_{0,1}Y_{0,01}O_{2-δ} y La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-δ}, respectivamente. A esta mezcla, se le añaden aproximadamente 100 gramos de tolueno, 20 gramos del aglutinante identificado anteriormente, aproximadamente 400 gramos de medio de molienda de YSZ de 1,5 mm de diámetro, y la mezcla resultante se muele durante aproximadamente 14 horas para formar una suspensión (d₅₀ ~ 0,4 μm). Se añaden aproximadamente seis gramos de negro de humo a la suspensión y se muele durante 2 horas adicionales. Después se añade a la suspensión una mezcla de aproximadamente 10 gramos de tolueno y aproximadamente 10 gramos del aglutinante y se mezcla durante entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2 horas. Después, la pared interior del tubo se reviste vertiendo la suspensión, manteniéndola dos veces durante aproximadamente 10 segundos y vertiendo después el residuo de vuelta a la botella. Después, el tubo revestido se seca y se cuece a 1100°C durante dos horas en aire.

Los tubos resultantes tienen el grosor, tamaño de poro y porosidad preferidos, dentro de los intervalos apuntados anteriormente, a saber, la capa 14 intermedia porosa tiene un grosor de aproximadamente 25 micrómetros, un tamaño medio de poro de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 micrómetros y una porosidad de entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 60 por ciento. La capa 12 de soporte porosa tiene un grosor de aproximadamente 2,1 mm, un tamaño medio de poro de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 micró-

5 metros y una porosidad de aproximadamente 45 por ciento. La capa 16 de intercambio superficial tiene un grosor de aproximadamente 14 micrómetros, un tamaño medio de poro de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 micrómetros y una porosidad de entre aproximadamente 40 por ciento y aproximadamente 60 por ciento. Se ha encontrado que tales tubos son capaces de resistir ciclos de operación que implican un enfriamiento hasta una temperatura de aproximadamente 25°C y un calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 1000°C de 20-40 ciclos a lo largo de 1512 horas de operación.

10 Es de hacer notar que en cualquier realización de la presente invención el tamaño de partícula de la suspensión de cromita/circonia para deposición de las capas de separación intermedia y densa 14 y 10 debe estar en un intervalo de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,35 μm . Las membranas fabricadas a partir de tales suspensiones indicaron una reactividad mínima entre las dos fases y con un encogimiento que concordaba con el soporte poroso de circonia.

15 Se utiliza preferiblemente nitrato de cobalto como auxiliar de sinterización para la densificación de la capa 10 densa. Preferiblemente, los tubos de alúmina porosa tienen un tamaño de poro de aproximadamente 0,5 μm y una porosidad de aproximadamente 60 por ciento, un diámetro de aproximadamente 12,75 mm, y un grosor de aproximadamente 2 mm. Cada uno de los tubos de alúmina contiene aproximadamente 10 por ciento en peso de nitrato de cromo.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de transporte iónico de oxígeno de material compuesto, que comprende:
 - una capa densa que tiene una fase electrónica y una fase iónica;
 - dicha fase electrónica es $(La_u Sr_v Ce_{1-u-v})_w Cr_x Mn_y V_z O_{3-\delta}$, donde u es de 0,7 a 0,9, v es de 0,1 a 0,3 y $(1-u-v)$ es mayor que o igual a cero, w es de 0,94 a 1, x es de 0,67 a 0,77, y es de 0,2 a 0,3, z es de 0,015 a 0,03, y $x+y+z = 1$;
 - dicha fase iónica es $Zr_x' Sc_y' A_z' O_{2-\delta}$, donde y' es de 0,08 a 0,15, z' es de 0,01 a 0,03, $x'+y'+z' = 1$ y A es Y o Ce o mezclas de Y y Ce;
 - una capa de soporte porosa, dicha capa de soporte porosa formada por $Zr_x'' A_y'' O_{2-\delta}$, donde y'' es de 0,03 a 0,05, $x''+y'' = 1$, A es Y o Sc o Al o Ce o mezclas de Y, Sc, Al y Ce.
2. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 1, que comprende además:
 - una capa intermedia porosa entre la capa densa y la capa de soporte porosa; y
 - la capa intermedia porosa está compuesta de la fase electrónica y la fase iónica.
3. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 2, que comprende además:
 - una capa de intercambio superficial, que está sobre la capa densa de tal modo que la capa densa está situada entre la capa de intercambio superficial y la capa intermedia porosa;
 - dicha capa de intercambio superficial está compuesta de un conductor electrónico adicional compuesto de $(La_x''' Sr_{1-x'''})_y''' MO_{3-\delta}$, donde x''' es de 0,2 a 0,8, y''' es de 0,95 a 1, M = Mn, Fe, y un conductor iónico adicional compuesto de $Zr_x^{IV} Sc_y^{IV} A_z^{IV} O_{2-\delta}$, donde y^{IV} es de 0,08 a 0,15, z^{IV} es de 0,01 a 0,03, $x^{IV}+y^{IV}+z^{IV} = 1$ y A = Y, Ce.
4. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 3, en la que:
 - la fase iónica constituye entre 35 por ciento y 65 por ciento en volumen de cada una de la capa densa y la capa porosa intermedia, y el resto la fase electrónica; y
 - el conductor iónico adicional constituyen entre 35 por ciento y 65 por ciento en volumen de la capa de intercambio superficial, y el resto el conductor electrónico adicional.
5. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 4, en la que:
 - la fase iónica constituye aproximadamente 50 por ciento en volumen de cada una de la capa densa y la capa intermedia porosa, y el resto la fase electrónica; y
 - el conductor iónico adicional constituye aproximadamente 50 por ciento en volumen de la capa de intercambio superficial, y el resto el conductor electrónico.
6. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 1, en la que:
 - la fase electrónica es $(La_{0,825} Sr_{0,175})_{0,97} Cr_{0,76} Mn_{0,225} V_{0,015} O_{3-\delta}$; y
 - la fase iónica es $Zr_{0,89} Sc_{0,1} Y_{0,01} O_{2-\delta}$.
7. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 2, en la que:
 - la fase electrónica es $(La_{0,825} Sr_{0,175})_{0,97} Cr_{0,76} Mn_{0,225} V_{0,015} O_{3-\delta}$; y
 - la fase iónica es $Zr_{0,89} Sc_{0,1} Y_{0,01} O_{2-\delta}$.
8. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en la que dicha capa de soporte porosa está formada de $Zr_{0,97} Y_{0,03} O_{2-\delta}$.
9. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 5, en la que:
 - la fase electrónica es $(La_{0,825} Sr_{0,175})_{0,97} Cr_{0,76} Mn_{0,225} V_{0,015} O_{3-\delta}$; la fase iónica es $Zr_{0,89} Sc_{0,1} Y_{0,01} O_{2-\delta}$;
 - dicha capa de soporte porosa está formada de $Zr_{0,97} Y_{0,03} O_{2-\delta}$; el conductor iónico adicional es $Zr_{0,89} Sc_{0,1} Y_{0,01} O_{2-\delta}$; y el conductor electrónico adicional es $La_{0,8} Sr_{0,2} FeO_{3-\delta}$.
10. La membrana de transporte iónico de material compuesto de la reivindicación 9, en la que:

ES 2 379 736 T3

la capa intermedia porosa tiene un primer grosor de entre 20 micrómetros y 60 micrómetros, un primer tamaño medio de poro de entre 0,1 micrómetros y 0,5 micrómetros y una primera porosidad de entre 40 por ciento y 60 por ciento;

5 la capa de soporte porosa tiene un segundo grosor de entre 1 mm y 2,5 mm, un segundo tamaño medio de poro de entre 2 micrómetros y 5 micrómetros y una segunda porosidad de entre 40 por ciento y 60 por ciento; y

dicha capa de intercambio superficial tiene un tercer grosor de entre 10 micrómetros y 25 micrómetros, un tercer tamaño medio de poro de entre 0,1 micrómetros y 0,5 micrómetros y una tercera porosidad de entre 40 por ciento y 60 por ciento.

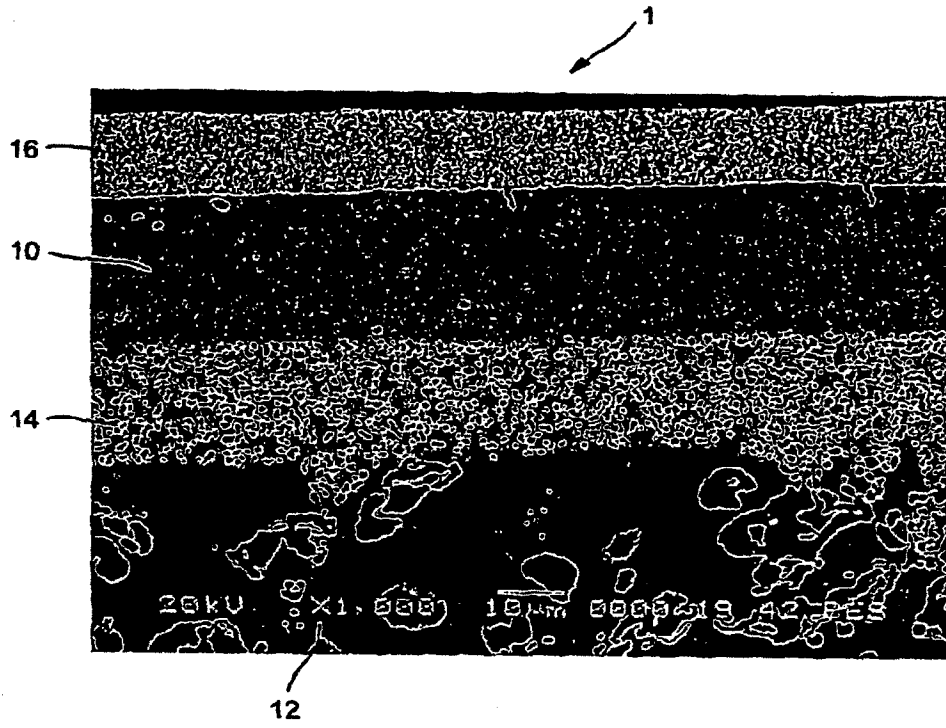


FIG.