

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 823**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/04 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2016 PCT/US2016/037775**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2016 E 16751371 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3313557**

54 Título: **Membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno**

30 Prioridad:
29.06.2015 US 201514753815

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2021

73 Titular/es:
**PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
10 Riverview Drive
Danbury, CT 06810, US**

72 Inventor/es:
**LIN, JIEFENG;
PLONCZAK, PAWEL;
KELLY, SEAN M.;
DORASWAMI, UTTAM R. y
LANE, JONATHAN A.**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 809 823 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 compuesta de doble función de transporte de oxígeno

5 Derechos del gobierno de EE. UU.

La invención descrita y reivindicada en la presente memoria se realizó con el apoyo del gobierno de Estados Unidos con el número de acuerdo de cooperación DE-FC26 07NT43088 concedido por el Departamento de Energía de EE. UU. El gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos en esta invención.

10

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno y un método para la fabricación del artículo en sí. Más específicamente, la invención se refiere a una membrana compuesta de doble función que tiene un sustrato cerámico con una capa densa, conductora mixta en una cara del sustrato de transporte de oxígeno y una capa catalizadora en la cara opuesta del sustrato para catalizar reacciones de reformación endotérmicas. La membrana se produce depositando la capa densa, conductora mixta y la capa catalizadora en las caras opuestas del sustrato en etapas separadas. La capa catalizadora se forma utilizando material catalizador seleccionado para promover reacciones endotérmicas.

15

20

Antecedentes

Se han propuesto membranas compuestas de transporte de oxígeno para diversos usos que implican la producción de oxígeno esencialmente puro mediante la separación de oxígeno de una fuente que contiene oxígeno mediante el transporte de oxígeno a través de dicha membrana. Por ejemplo, tales membranas pueden utilizarse en dispositivos de combustión para apoyar la oxicomustión o en reactores para reacciones de oxidación parcial que implican la producción de un gas de síntesis o la generación de calor para apoyar reacciones químicas endotérmicas.

25

En tales aplicaciones, las membranas compuestas de transporte de oxígeno contienen una capa densa de un material conductor mixto que permite el transporte tanto de iones de oxígeno como de electrones a temperaturas elevadas. La capa densa se forma sobre un sustrato cerámico que funciona como soporte poroso. La capa densa puede estar compuesta por un conductor mixto o dos fases de materiales, una fase iónica para conducir los iones de oxígeno y una fase electrónica para conducir los electrones. Los conductores mixtos típicos se forman a partir de materiales estructurados de perovskita dopada. En el caso de una mezcla de materiales, el conductor iónico puede ser circonia estabilizada con itrio o escandio, y el conductor electrónico puede ser un material estructurado de perovskita que transportará electrones, o puede ser un metal o aleación de metal, o una mezcla del material de tipo perovskita y metal o aleación de metal. Algunas membranas conocidas también tienen capas adicionales, tales como una capa porosa de intercambio de superficie situada en la cara de la alimentación de la capa densa para mejorar la reducción del oxígeno en iones de oxígeno, y una capa porosa intermedia en la cara opuesta de la capa densa. Dicha membrana compuesta se ilustra en US-7.556.676, que utiliza dos materiales de fase para la capa densa, la capa porosa de intercambio de superficie y la capa porosa intermedia. Estas capas están soportadas sobre un soporte poroso que puede estar formado por circonia.

30

35

40

Para minimizar la resistencia de la membrana al transporte iónico, estas membranas se hacen tan delgadas como sea factible y se soportan sobre un soporte poroso. Debido a que la resistencia al transporte de oxígeno depende del espesor de la membrana, la capa densa se hace lo más delgada posible y, por lo tanto, debe estar soportada. Otro factor limitante para el rendimiento de una membrana de transporte de oxígeno tiene que ver con las capas de soporte a cada lado de la capa densa; estas capas de soporte pueden o no ser activas para la conducción de iones de oxígeno o electrones. Estas capas en sí mismas pueden consistir en una red de poros interconectados que pueden limitar la difusión del oxígeno o del combustible o de otra sustancia a través de la membrana para facilitar el transporte de oxígeno y mejorar el flujo de oxígeno a través de la membrana.

45

50

Por tanto, tales capas de soporte están fabricadas de forma típica con una porosidad graduada, en la que el tamaño del poro disminuye en dirección hacia la capa densa o se hacen muy porosas por todos lados. Sin embargo, la alta porosidad tiende a debilitar esta estructura. La membrana compuesta de transporte de oxígeno resultante puede fabricarse como un elemento plano o como un elemento tubular en el que la capa densa esté situada en la superficie interna o la superficie externa del elemento plano o tubo.

55

Las membranas compuestas de transporte de oxígeno funcionan transportando iones de oxígeno a través de un material capaz de conducir iones de oxígeno y electrones a temperaturas elevadas. Una corriente que contiene oxígeno fluye en una cara, la cara de retención de la membrana, al menos una parte de la cual está en contacto con la superficie de la membrana. El oxígeno en la corriente que contiene oxígeno en contacto se ioniza en la superficie de la membrana, y los iones de oxígeno resultantes son impulsados a través del material conductor mixto y emergen por su cara opuesta para recombinarse en oxígeno elemental. En la recombinación, los electrones se liberan y se transportan de vuelta a través de la membrana hacia la cara de retención para comenzar el ciclo de ionización. El oxígeno permeado reacciona con un combustible que fluye sobre la cara de permeado de la membrana. Las

60

65

reacciones de combustión producen productos tales como gases de síntesis por medio de la oxidación parcial del combustible. Debe observarse que las reacciones de combustión, al combustionar al menos algo del oxígeno permeado, producen una diferencia en la presión parcial del oxígeno a través de la membrana que puede servir como potencial de impulso para el transporte de oxígeno a través de la membrana. Las reacciones de combustión también producen calor que se utiliza para elevar la temperatura de la membrana a una temperatura funcional en la que pueda producirse el transporte de oxígeno. Puede utilizarse calor superior al requerido para mantener la membrana a una temperatura funcional deseada para suministrar calor a un proceso industrial que requiera calentamiento. En aplicaciones de producción de gas de síntesis, la corriente de combustible introducida en la cara de permeado contiene, de forma típica, tipos de combustibles tales como hidrógeno, monóxido de carbono, metano. En algunos casos, puede haber presentes otros hidrocarburos en la corriente de combustible. El gas combustible sin reaccionar sale con el efluente por la cara de permeado.

Se han propuesto el uso de catalizadores de oxidación para mejorar la producción de gas de síntesis. Los catalizadores de oxidación pueden incorporarse dentro de la capa conductora mixta a través de la cual se produce el transporte de oxígeno, o los catalizadores de oxidación pueden disponerse dentro de la membrana como una capa contigua a la capa conductora mixta.

Por ejemplo, US-5.569.633 describe membranas cerámicas multicapa catalizadas en la superficie que tienen una capa densa, mixta, conductora, de óxido metálico multicomponente, con una primera superficie contigua a una superficie de soporte porosa y una segunda superficie recubierta con material catalizador para mejorar el flujo de oxígeno catalizando reacciones con oxígeno separado de un gas de alimentación que contiene oxígeno. Se observó una ventaja inesperada de mayor flujo de oxígeno al recubrir la superficie de la membrana en contacto con el gas de alimentación que contiene oxígeno con material catalizador. Sin embargo, tales soluciones que utilizan catalizadores de oxidación aceleran inicialmente el flujo de oxígeno, pero el rendimiento se deteriora debido a los intensos ciclos redox experimentados por el material del catalizador de oxidación, lo que da lugar a grietas en la membrana y a deslaminación de las capas funcionales. US-8.323.463 describía la impregnación de la capa porosa intermedia, incluyendo una capa de soporte porosa contigua a la capa porosa intermedia con catalizadores tales como ceria dopada con gadolinio para promover la oxidación de una sustancia combustible y, así, aumentar el flujo de oxígeno. US-4.791.079 abogó por la integración de la capa conductora mixta e impermeable de cerámica con un catalizador poroso para la oxidación o deshidrogenación de hidrocarburos. Se han sugerido complejos de manganeso promovidos por litio o sodio como catalizadores preferidos. US-2006/0127656 aplicó una capa catalizadora porosa adyacente a la capa densa conductora mixta para la oxidación catalítica parcial de hidrocarburos.

También se ha propuesto el uso de catalizadores de reformación para mejorar la producción de gas de síntesis convirtiendo el hidrocarburo sin reaccionar presente en la cara de permeado. El catalizador de reformación puede situarse próximo a la cara de permeado de la membrana como elementos catalizadores distintos separados de la membrana. Ejemplos de estos elementos catalizadores distintos incluyen inserciones de catalizador estructuradas en forma de gránulos, láminas, estructuras reticulares, monolitos y similares. Sin embargo, estas soluciones añaden una caída de presión y complejidad. Sigue existiendo la necesidad de utilizar de forma ventajosa un catalizador de reformación para obtener mayor rendimiento del gas de síntesis, convertir más metano de la corriente de alimentación en gas de síntesis mediante reacciones de reformación y gestionar el calor liberado de las reacciones de combustión dentro de la membrana como apoyo a las reacciones de reformación endotérmico. El catalizador de reformación no debe afectar adversamente al flujo de oxígeno, ni introducir contaminantes en las capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno, ni causar una degradación estructural y/o funcional.

Tal como se explicará, la presente invención proporciona una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno y un método de fabricación del artículo en sí. Más específicamente, la invención se refiere a una membrana compuesta de doble función que separa oxígeno y cataliza reacciones de reformación, en donde dicha membrana compuesta de doble función comprende un sustrato cerámico con una capa densa, conductora mixta en una cara del sustrato de transporte de oxígeno y una capa catalizadora en la cara opuesta del sustrato para catalizar reacciones de reformación endotérmicas. La membrana se produce depositando la capa densa, conductora y mixta y la capa catalizadora en las caras opuestas del sustrato en etapas separadas. La capa catalizadora se forma utilizando material catalizador seleccionado para promover reacciones de reformación endotérmicas para convertir hidrocarburo de la mezcla de reacción de la cara de permeado en gas de síntesis.

WO 97/41060 A1 se refiere a una membrana de transporte de oxígeno que comprende un sustrato poroso, una capa conductora, mixta y monolítica de transporte de oxígeno y una capa catalizadora para catalizar reacciones endotérmicas, en donde la capa conductora mixta de transporte de oxígeno se forma en una cara del sustrato poroso y la capa catalizadora se forma en la cara opuesta del sustrato poroso.

Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno, como se define en la reivindicación 1, que a una temperatura elevada separa el oxígeno de una corriente de gas que contiene oxígeno en contacto con una primera cara de la membrana, y convierte un gas de hidrocarburo en contacto con una segunda cara de la membrana en el gas de síntesis catalizando reacciones de reformación.

Según una realización de la presente invención, la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno comprende un sustrato poroso que tiene una primera cara y una segunda cara opuesta; una estructura en capas que comprende al menos una capa densa para transportar iones de oxígeno y electrones; una estructura en capas que comprende al menos una capa catalizadora, también denominada capa catalizadora de reformación o capa que contiene catalizador para catalizar reacciones de reformación. La capa densa que contiene una estructura en capas se proporciona en la primera cara del sustrato poroso que forma la primera cara de la membrana. La estructura en capas que contiene catalizador se proporciona en la segunda cara opuesta del sustrato poroso que forma la segunda cara de la membrana. El sustrato poroso forma parte integrante de la membrana, proporciona soporte mecánico para las estructuras en capas en la primera cara y la segunda cara opuesta del sustrato, y separa la capa densa y la capa que contiene catalizador.

En otra realización, la presente invención proporciona una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno que comprende un sustrato poroso que tiene una primera cara y una segunda cara opuesta con un espesor definido entre la primera cara y la segunda cara opuesta; una capa densa que tiene fases conductoras iónica y electrónica para el transporte de oxígeno a través de la capa densa; una capa catalizadora para catalizar la conversión de un gas de hidrocarburo a gas de síntesis cuando entra en contacto con la capa catalizadora; en donde la capa densa está situada en la primera cara del sustrato poroso y la capa catalizadora está situada en la segunda cara opuesta del sustrato poroso, separada de la capa densa, es decir, la capa densa y la capa catalizadora están separadas al menos por el sustrato poroso.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para la formación de una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno como se define en la reivindicación 9.

Según la presente invención, la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno comprende una estructura en capas de capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno formadas en una primera cara de un soporte poroso, y una capa catalizadora de reformación, también denominada capa catalizadora, formada en una segunda cara opuesta del soporte poroso. La estructura en capas de capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno contiene al menos una capa conductora mixta denominada capa densa. Según una realización, la capa densa tiene una fase electrónica y una fase iónica, en donde la fase electrónica comprende $(La_{1-x}M_x)_wCr_{1-y-z}Fe_yM'_zO_{3-\delta}$, donde M: Ba, Sr, Ca; M': Co, Ni, Ru, x es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, w es de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 1,0, y es de 0,00 a 1, z es de aproximadamente 0,00 a aproximadamente 0,2, y δ neutraliza la carga del compuesto; y en donde la fase iónica comprende $Zr_{1-x}Sc_xA_yO_{2-\delta}$, donde x' es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,22, y' es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,04, y A es Y o Ce o mezclas de Y y Ce. El sustrato poroso se puede formar de $Zr_{1-x}B_xO_{2-\delta}$, donde x" es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,13, B es Y o Sc o Al o Ce o mezclas de Y, Sc, Al y Ce. La capa catalizadora puede estar formada de compuestos de metales activos catalizadores de reformación, promotores de catalizadores y materiales de soporte de catalizadores. Según la invención, el metal catalizador es uno o más de níquel, cobalto, renio, iridio, rodio, rutenio, paladio, platino o sus combinaciones. Los materiales de soporte de catalizador son compuestos de cerámica de gran superficie tales como Al_2O_3 , ZnO_2 , CeO_2 , TiO_2 o una mezcla de estos materiales. Los promotores de catalizador incluyen CaO , La_2O_3 , MgO , BaO , SrO , Y_2O_3 , K_2O o mezclas de estos materiales. El metal catalizador también podría ser dopado en una estructura estable a una temperatura elevada tal como perovskita, pirocloro, hexaaluminato, espinela, zeolita o mezclas de estos materiales.

En otra realización de la presente invención, la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno comprende además una capa porosa intermedia entre la capa densa y la primera cara del sustrato poroso, en donde la capa porosa intermedia está compuesta de una fase electrónica y la fase iónica.

En otra realización adicional de la presente invención, la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno comprende además una capa de intercambio de superficie que se superpone a la capa densa, de modo que la capa densa se ubica entre la capa de intercambio de superficie y la capa porosa intermedia, y en donde la capa de intercambio de superficie comprende un conductor electrónico y un conductor iónico; el conductor electrónico de la capa de intercambio de superficie comprende además $(La_{1-x}M_x)_wCr_{1-y-z}Fe_yM'_zO_{3-\delta}$, donde M: Ba, Sr, Ca; M': Co, Ni, Ru, x es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, w es de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 1,0, y es de 0,00 a 1, z es de aproximadamente 0,00 a aproximadamente 0,2, y δ neutraliza la carga del compuesto; y en donde la fase iónica comprende $Zr_{1-x}Sc_xA_yO_{2-\delta}$, donde x' es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,22, y' es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,04, y A es Y o Ce o mezclas de Y y Ce.

La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno en algunas realizaciones puede configurarse en donde: la fase electrónica de la capa densa comprende $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-\delta}$, y la fase iónica de la capa densa comprende $Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-\delta}$; la fase electrónica de la capa porosa intermedia comprende $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-\delta}$, y la fase iónica de la capa porosa intermedia comprende $Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-\delta}$; la fase electrónica de la capa de intercambio de superficie comprende $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ o $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ o

$(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$; y la fase iónica de la capa de intercambio de superficie comprende $Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-\delta}$; el sustrato poroso comprende además $Zr_{0,923}Y_{0,077}O_{2-\delta}$.

5 La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno puede configurarse, en donde la fase iónica de la capa densa constituye de aproximadamente 35 % a aproximadamente 65 % en volumen de la capa densa; la fase iónica de la capa porosa intermedia constituye de aproximadamente 35 % a aproximadamente 65 % en volumen de la capa porosa intermedia; el conductor iónico de la capa de intercambio de superficie constituye de aproximadamente 35 % a aproximadamente 65 % en volumen de la capa de intercambio de superficie.

10 La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno puede configurarse, en donde: el sustrato poroso tiene un espesor de aproximadamente 0,7 mm a aproximadamente 2,5 mm, un tamaño promedio de poro de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 5 micrómetros y una porosidad de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 %; la capa porosa intermedia tiene un espesor de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, un tamaño promedio de poro de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1 micrómetro, y una porosidad de aproximadamente 25 % a aproximadamente 50 %; y la capa de intercambio de superficie tiene un espesor de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 25 micrómetros, un tamaño medio de poro de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1 micrómetro, y una porosidad de aproximadamente 25 % a aproximadamente 50 %; y la capa catalizadora tiene un espesor de 10 micrómetros a 250 micrómetros, un tamaño medio de poro de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros, y una porosidad de aproximadamente 50 % a aproximadamente 80 %; preferiblemente, la capa catalizadora tiene una porosidad mayor que la porosidad del sustrato poroso.

25 Según la invención, la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno se forma siguiendo un protocolo en etapas secuencial que comprende la formación de una estructura en capas de materiales conductores mixtos de transporte de oxígeno en una primera cara de un sustrato poroso, y la formación de una capa catalizadora en una segunda cara opuesta del sustrato poroso en etapas separadas. Según una realización, la formación de una estructura en capas de materiales conductores mixtos de transporte de oxígeno comprende poner en contacto la primera cara del sustrato poroso con una o más suspensiones que contengan algunos ingredientes comunes y algunos ingredientes distintos para formar la estructura en capas con capas que difieran en composición, propiedades y/o características de la superficie. La estructura en capas formada es una estructura superpuesta, en donde primero se forma una capa porosa intermedia en la primera cara del sustrato poroso, después se forma una capa densa sobre la capa porosa intermedia y luego se forma, opcionalmente, una capa de intercambio de superficie sobre la capa densa. La capa catalizadora se forma en la segunda cara opuesta del soporte poroso utilizando una técnica de aplicación de recubrimiento por lavado.

35 Breve descripción del dibujo

Aun cuando la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que señalan claramente el objeto que los solicitantes consideran como su invención, se cree que la invención se entendería mejor con relación a las figuras que se acompañan, en donde mismos números denotan mismas características y en donde:

la Fig. 1 es una vista esquemática en sección transversal de una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno;

45 la Fig. 2 es un diagrama de flujo de procesos para la producción de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la presente invención;

la Fig. 3 es un diagrama de flujo de procesos alternativo para la producción de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la presente invención;

50 la Fig. 4 es un diagrama de flujo de procesos alternativo para la producción de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la presente invención;

55 las Fig. 5 a 8 muestran micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de secciones transversales de superficies internas de capas catalizadoras formadas según la presente invención.

Descripción detallada

60 Membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno

65 Con referencia a la Fig. 1, se ilustra una vista esquemática en sección de una membrana compuesta 1 de doble función de transporte de oxígeno de la presente invención. La membrana compuesta 1 de doble función de transporte de oxígeno tiene un sustrato poroso 10 que tiene una primera cara 18 y una segunda cara 22 opuesta. El sustrato poroso sirve de bloque de construcción de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno que soporta capas de distintos materiales funcionales situados en cada cara del sustrato. Como podrá apreciar el experto en la técnica, esta membrana compuesta 1 de doble función de transporte de oxígeno podría

configurarse como un elemento de membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno en forma de tubo o placa plana. Este tubo o placa de membrana compuesta de transporte de oxígeno sería una de una serie de un tipo de elementos situados dentro de un dispositivo para llevar a cabo conversiones químicas, tales como convertir un gas de hidrocarburo a gas de síntesis mediante reacciones de reformación endotérmicas. En una aplicación en la que se desee gas de síntesis como producto, la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno puede configurarse como un tubo hecho de un sustrato poroso 10 (también denominado soporte poroso) con una pluralidad de capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en la primera cara 18 (superficie externa, también denominada superficie exterior del tubo), y una capa catalizadora de reformación en la segunda cara 22 opuesta (superficie interna, también denominada superficie interior del tubo).

Soporte poroso

El sustrato poroso 10 podría formarse a partir de óxido de circonia parcialmente estabilizado, p. ej., 3, 4 o 5 % mol de circonia estabilizada con itria (YSZ, por sus siglas en inglés) o circonia totalmente estabilizada. De forma alternativa, el sustrato poroso puede formarse a partir de una mezcla de MgO y MgAl₂O₄. De forma alternativa, el sustrato poroso podría ser un metal poroso, aunque no como parte de la presente invención. Como apreciará el experto en la técnica, el sustrato poroso 10, también denominado soporte poroso o capa de soporte poroso, debe proporcionar un área lo más posible, pudiendo ser mientras tanto estructuralmente adecuada en su función de soporte. Las estructuras de soporte poroso para su aplicación en membranas compuestas de transporte de oxígeno se caracterizan mejor en términos de su porosidad, resistencia y difusividad eficaz del oxígeno. El soporte poroso forma el soporte mecánico para las capas de membranas “activas”, de modo que debe tener suficiente resistencia a temperaturas elevadas. Una estructura de soporte típica en esta aplicación tendría una porosidad total en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 %. Una propiedad importante del sustrato poroso es la capacidad de permitir que especies gaseosas tales como H₂, CO, CH₄, H₂O y CO₂ se muevan fácilmente a través de la estructura de soporte porosa hacia y desde las capas “activas” de la membrana. La capacidad del sustrato de permitir el transporte gaseoso se puede caracterizar por una difusividad eficaz del oxígeno, D_{eff O₂-N₂}. Para esta aplicación se ha determinado que se prefiere una D_{eff O₂-N₂} de más de 0,005 cm²/s medida a temperatura ambiente. El sustrato poroso también deberá tener un coeficiente de expansión térmica con una diferencia de no más del 10 % con respecto a las capas “activas” de la membrana entre la temperatura ambiente y la temperatura de funcionamiento de la membrana.

Capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno

Las capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno comprenden una primera capa 12 conductora mixta también denominada primera capa o capa porosa intermedia o capa conductora mixta más interna, una segunda capa 14 conductora mixta también denominada segunda capa o capa densa o capa densa impermeable, y una tercera capa 16 conductora mixta también denominada tercera capa o capa de intercambio de superficie o capa conductora mixta más externa. Estas capas se forman en la primera cara 18 del sustrato poroso 10. Se forma una capa catalizadora en la segunda cara 22 opuesta del sustrato poroso. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno está diseñada específicamente para funcionar en un ambiente en el que se introduce una corriente que contiene aire u oxígeno y se pone en contacto con la capa conductora mixta más externa en la primera cara 18, y un combustible u otra sustancia combustible se introduce y se pone en contacto con la capa catalizadora en la segunda cara 22 opuesta del sustrato poroso 10. El combustible se somete a la combustión soportada por el oxígeno permeado para proporcionar la diferencia de presión parcial necesaria para impulsar el transporte de oxígeno y también para calentar la membrana hasta una temperatura operativa en la que se producirá el transporte de oxígeno. Como tal, la primera capa 12, como se explicará, sirve como capa porosa de oxidación de combustible en la que el combustible combustiona con oxígeno permeado. Esta capa porosa de oxidación puede incluir opcionalmente un catalizador de combustión para promover las reacciones de combustión. A este respecto, no se pretende que el término “combustible” sea limitativo cuando se utiliza en relación con esta capa, tanto en la presente memoria como en las reivindicaciones, sino más bien que indique e incluya cualquier sustancia que pueda oxidarse por permeación de oxígeno a través de la membrana. La segunda capa 14 es una capa densa activa hermética a gases que es impermeable al gas y permite solamente transporte de iones, en este caso iones de oxígeno principalmente, y se denomina comúnmente capa densa o capa de separación densa. La tercera capa 16 sirve para reducir inicialmente el oxígeno en el gas que contiene oxígeno tal como aire en contacto con la tercera capa dentro de iones de oxígeno y, por lo tanto, sirve de capa superficial porosa de activación. Cada una de la primera capa 12, segunda capa 14 y tercera capa 16, después del calentamiento y sinterización, tendrán preferiblemente un espesor de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 100 μm.

Dirigiendo de nuevo la atención a la composición de las capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno, una circonia estabilizada, concretamente, Zr_{1-x-y}A_xB_yO_{2-δ} es un material común en las tres capas de membrana “activas”, concretamente, la primera capa 12, la segunda capa 14 y la tercera capa 16. Como se ha mencionado anteriormente, en todas estas capas se produce transporte de oxígeno y, como tales, son “activas”. Para generar niveles industrialmente relevantes de conductividad de iones de oxígeno, A y B son, de forma típica, Sc, Y, Ce, Al o Ca.

Preferiblemente, esta circonia estabilizada tiene una composición dada por la fórmula:

Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-δ}, mencionada a menudo como 10Sc1YSZ en la bibliografía asociada con esta clase de membrana. Sin embargo, debe observarse que pueden sustituirse muchas combinaciones distintas de Sc, Y, Ce, Al, Ca u otros elementos para lograr el mismo fin. La primera capa 12, capa porosa intermedia, está configurada para tener una superficie específica alta en donde el combustible puede reaccionar con oxígeno o iones de oxígeno que recombinan y quedan disponibles. La segunda capa 14, la capa densa, funciona para separar el oxígeno de un flujo que contiene oxígeno en contacto con la tercera capa, capa 16 porosa de intercambio de superficie, y contiene unas fases conductoras electrónica e iónica. Como se ha explicado anteriormente, la fase electrónica es de (La_{1-x}Sr_x)_wCr_{1-y-z}Fe_yM'_zO_{3-δ} donde M' es un metal: Co, Ni, Ru, x es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, w es de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 1,0, y es de 0,00 a 1, z es de aproximadamente 0,00 a aproximadamente 0,2, y δ neutraliza la carga del compuesto. La fase iónica es Zr_{1-x'}Sc_{x'}A_yO_{2-δ}, donde x' es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,22, y' es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,04, y A es Y o Ce o una mezcla de Y y Ce. La capa 10 de soporte porosa está formada por Zr_{1-x''}A_{x''}O_{2-δ}, donde x'' es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,13, A es Y o Sc o Al o Ce o mezclas de los mismos. La tercera capa 16, una capa de intercambio de superficie, se forma a partir de una mezcla de partículas de (Ln_{1-x}A_x)_wCr_{1-y}B_yO_{3-δ} y 10Sc1YSZ y opcionalmente formadores de poro. En esta capa, Ln es La, Y, Pr, Ce o Sm, A es Ca, Sr, Ba, B puede ser Mn, Fe, Co Al, Ti o combinaciones de los mismos; w es de 0,9 a 1,1, x es de 0,1 a 0,4 e y es de 0,1 a 0,6. (Ln_{1-x}A_x)_wCr_{1-y}B_yO_{3-δ} y 10Sc1YSZ de esta capa después de la sinterización deberían estar presentes dentro de una primera relación volumétrica de entre 2 a 3 y 4 a 1 respecto a una base porcentual en volumen.

20 Capa catalizadora de reformación

Una capa 30 catalizadora de reformación está situada en la segunda cara 22 del sustrato poroso 10, separada (distanciada) de la primera capa 12 situada en la primera cara 18 del sustrato poroso 10. La formación de esta capa catalizadora en la segunda cara 22 del sustrato se lleva a cabo como una etapa separada después de la formación de al menos la capa 14 densa en la primera cara del sustrato. La capa catalizadora de reformación altamente porosa acelera la reformación endotérmica de hidrocarburos para producir gas de síntesis. La separación entre la capa de transporte de oxígeno y la capa catalizadora de reformación protege los catalizadores metálicos de la exposición tanto a ambientes oxidantes como reductores, y evita ciclos catalizadores redox y la acumulación de tensión interna.

Para formar la capa catalizadora 30 pueden aplicarse técnicas comunes de recubrimiento de catalizadores tales como aplicación de recubrimiento por lavado, recubrimiento por inmersión, deposición por pulverización y colado en cinta de suspensión o suspensión catalizadora de sol-gel. Los ingredientes de una suspensión de recubrimiento pueden incluir uno o más de los siguientes: catalizador en forma de metal u óxido metálico o precursores metálicos tales como nitrato metálico, óxidos de soportes cerámicos como vehículos de catalizador, promotores y estabilizadores a temperatura elevada, aglutinantes orgánicos tales como butiral de polivinilo (PVB) y, opcionalmente, uno o más formadores de poros (p. ej., negro de carbón, cáscara de nuez y polimetilmetacrilato con disolventes acuosos o alcohólicos o toluénicos. De forma alternativa, pueden molerse mezclas de polvos de vehículo cerámico y de metal catalizador o polvos de catalizador soportado comercialmente disponibles, hasta el tamaño de partícula deseado para preparar la suspensión para recubrir la capa de sustrato. Otra alternativa adicional es recubrir previamente los compuestos de cerámica porosa, tales como Al₂O₃, YSZ, CeO₂ en la capa de sustrato de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno y luego impregnar el compuesto de cerámica porosa recubierta con precursores metálicos de catalizador.

Los catalizadores de reformación preferidos incluyen níquel, cobalto, renio, iridio, rodio, rutenio, paladio, platino o sus combinaciones. Los candidatos a vehículos de catalizador podrían ser materiales cerámicos con elevada superficie específica tales como Al₂O₃, ZnO₂, CeO₂, TiO₂, soportes de perovskita, pirocloro, hexa-aluminato o mezclas de estos materiales. Los promotores de alta temperatura pueden incluir CaO, La₂O₃, MgO, BaO, SrO, Y₂O₃, K₂O, materiales estructurados de espinela o mezclas de estos materiales. Los aglutinantes orgánicos no sólo determinan la adherencia de la capa de recubrimiento, sino que también afectan a los microtúneles en la capa catalizadora. Por lo tanto, se prefiere premezclar con disolvente alcohólico (por ejemplo, 12 % en peso de PVB en IP A) para mejorar su mezcla homogénea antes de añadir otros ingredientes.

Si se incluye, la carga y el tamaño de partícula del formador de poros están preferiblemente en los intervalos de 0,5 a 8 μm y 15 % en peso a 35 % en peso, respectivamente. Estos formadores de poros se determinan para desarrollar una red muy porosa de capa catalizadora de recubrimiento en el sustrato poroso y evitar la obstrucción de los pasos de flujos de gas tanto en la capa catalizadora como en el sustrato poroso. Facilitan la porosidad deseada (preferiblemente de 55 % a 70 % de porosidad). Se prefiere que el tamaño de partículas de los óxidos cerámicos esté cerca o sea mayor que el diámetro del microcanal de la capa de soporte para minimizar la impregnación de las partículas dentro de la capa de soporte y el bloqueo del flujo de gas a través del canal. El espesor del recubrimiento catalizador poroso puede controlarse mediante la viscosidad de la suspensión y las veces de recubrimiento, y es preferible que sea mayor que 10 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros para proporcionar una capa catalizadora mecánicamente estable que tenga una superficie específica suficiente para obtener la conversión de metano deseada. Las capas catalizadoras que son más espesas, por ejemplo, mayores que 200 micrómetros, pueden ser estructuralmente menos estables, desarrollar grietas y/o deslaminarse. Se prefiere tener una velocidad de contracción térmica de la capa catalizadora que sea igual o lo más cercana posible a la del sustrato poroso para evitar la deslaminación y/o el

agrietamiento de la capa; esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante la elección adecuada de la composición y/o el espesor de la capa catalizadora.

5 El proceso de recubrimiento catalizador puede aplicarse en distintas etapas en la fabricación de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno. Como se muestra en la Fig. 2, primero se forman las tres capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno, concretamente, la capa porosa intermedia, la capa densa y la capa de intercambio de superficie, y luego se recubre la capa catalizadora. La Fig. 3 muestra otra propuesta en la que primero se forman solamente la capa porosa intermedia y la capa densa, luego la capa catalizadora recubierta en el interior del tubo seguida por la formación de la capa de intercambio de superficie sobre la capa densa para
10 completar la arquitectura de la membrana de transporte de oxígeno en el exterior del tubo. Preferiblemente, la etapa de recubrimiento catalizador debe introducirse después de que se haya formado al menos la capa densa para evitar efectos adversos de exposición durante largos períodos de tiempo a temperaturas elevadas requeridas para sinterizar la capa densa; la formación de la estructura de espinela inactiva de metales de transición, tales como NiAl_2O_4 , en la capa catalizadora podría acelerarse; la capa catalizadora podría perder porosidad, estructuras
15 porosas así como superficie específica, y dar lugar a una reducción significativa de la actividad catalizadora.

Se prefiere integrar un recubrimiento catalizador justo antes o después del recubrimiento de la capa (catódica) de intercambio de superficie porque estas dos capas de recubrimiento están en la cara opuesta de la membrana y podrían sinterizarse por cocombustión al mismo tiempo. El espesor de la capa (anódica) porosa intermedia conductora y mixta, de la capa densa y de la capa (catódica) porosa de intercambio de superficie de una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno puede ser de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$ cada una, mientras que la capa catalizadora con porosidad de 70 % y un tamaño de poro de $6\ \mu\text{m}$ puede tener un espesor de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ a $200\ \mu\text{m}$. La geometría de la superficie catalizadora muy porosa ofrece una resistencia difusiva reducida, y proporciona significativamente más superficie específica catalizadora.
20

Otra propuesta adicional mostrada en la Fig. 4 es formar primero un elemento reactor que comprenda al menos un primer tubo de soporte poroso (o alguna otra geometría) con capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en la superficie externa y un segundo tubo poroso (o alguna otra geometría) también con capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en el exterior que se acoplan entre sí para proporcionar un paso de flujo continuo a un fluido introducido en un extremo del primer tubo para salir por el otro extremo del segundo tubo. A continuación, la capa catalizadora se deposita en la superficie interna de los tubos de soporte porosos que ya han experimentado la formación de las tres capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en una estructura en capas, concretamente, capa porosa intermedia, capa densa y capa de intercambio de superficie en la superficie externa del tubo de sustrato. Estos elementos de reactor se describen en la US-2015/0098872 en trámite.
25
30

35 Ventajas de la capa catalizadora

La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno funciona a una temperatura relativamente elevada (superior a $950\ ^\circ\text{C}$) y puede producir, de forma ventajosa, gas de síntesis de alta calidad, a la vez que mantiene un alto rendimiento de flujo de oxígeno. Además, la reformación catalítica de los combustibles de hidrocarburos mediante la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno, mejora el rendimiento del gas de síntesis, disminuye considerablemente las emisiones de metano sin combustión y podría facilitar la eliminación de la retirada de metano corriente abajo en función del proceso de uso final del gas de síntesis.
40

La reformación endotérmica de metano catalizada por la capa catalizadora de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno produce hidrógeno y monóxido de carbono. Parte del hidrógeno y/o monóxido de carbono producido puede difundirse dentro del sustrato poroso, que forma parte íntegra de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno, y reaccionar con oxígeno permeando la capa densa dentro de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno. Las reacciones exotérmicas de oxidación consumen oxígeno permeado, lo que facilita una diferencia en la presión parcial de oxígeno a través de la membrana.
45
50

La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno puede controlar, de forma ventajosa, el calor liberado de la oxicomustión de tipos de combustible con oxígeno permeado que se produce en, y cerca de, la capa porosa intermedia. Estas reacciones exotérmicas generan una cantidad considerable de calor, parte del cual sirve de apoyo a reacciones endotérmicas tales como las de reformación de hidrocarburos catalizados por la capa catalizadora situada en el sustrato poroso. El sustrato poroso que separa la capa porosa intermedia y la capa catalizadora puede tener un espesor de varios órdenes de magnitud respecto al de cualquiera de estas capas. Existe un gradiente de temperatura con el calor que fluye de la región de reacción de oxicomustión a la región de reformación endotérmica. Esto ayuda a evitar la reducción del flujo de oxígeno de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno debida al sobreenfriamiento de la reformación catalítica.
55
60

Método de fabricación

65 Con referencia a la Fig. 2, se proporciona el diagrama de flujo de procesos para producir una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno según un aspecto de la presente invención.

Primero se forma el sustrato poroso 10 de un modo conocido en la técnica. Por ejemplo, utilizando un proceso de extrusión, el sustrato poroso podría formarse dentro de un tubo en un estado verde, y luego someterse a una cocción de bizcocho a 1050 °C durante 4 horas para conseguir una resistencia razonable para su posterior manipulación. Después de la cocción, puede verificarse la porosidad y permeabilidad del tubo del sustrato poroso resultante. Luego, las capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno, concretamente, la capa 12 porosa intermedia, la capa 14 densa y la capa 16 de intercambio de superficie pueden formarse en el sustrato poroso, por ejemplo, como se explica en US-8.795.417.

La Tabla 1 enumera los ingredientes usados para formar las capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en un sustrato poroso tubular en los ejemplos descritos a continuación. Los materiales conductivos iónicos y conductivos electrónicos utilizados para formar la capa porosa intermedia y la capa densa en los ejemplos son iguales, sin embargo no es necesario que sea así. Se utilizó $Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-δ}$ (d50 < 0,6 μm; de Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) como conductor de iones y polvo de perovskita $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}$ (d50 en el intervalo de aproximadamente 0,30 μm a aproximadamente 0,35 μm; se utilizó Praxair Specialty Ceramics) como material conductor de electrones.

Tabla 1.

Capa conductora mixta de transporte de oxígeno	Compuesto conductor de iones	Compuesto conductor de electrones	Aglutinante	Disolvente	Formador de poros
Capa porosa intermedia	$Zr_{0,802}Sc_{0,18}Y_{0,018}O_{2-δ}$	$(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}$	Ferro B73210	Tolueno	Negro de carbón
Capa densa	$Zr_{0,802}Sc_{0,18}Y_{0,018}O_{2-δ}$	$(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}$	Ferro B73210	Tolueno	N/A
Capa de intercambio de superficie	$Zr_{0,802}Sc_{0,18}Y_{0,018}O_{2-δ}$	$(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}$	Ferro B73210	Tolueno	Negro de carbón

Para la capa densa se preparó una mezcla en suspensión de 120 g utilizando 51 g de $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}$ mezclado con 69 g de $Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-δ}$, 60 g de aglutinante Ferro B73210, 255 g de tolueno y 1200 g de medios de molienda de YSZ de 1,5 mm de diámetro en un frasco NALGENE de 32 oz. La mezcla se molió durante aproximadamente 2,25 horas o hasta que el tamaño de las partículas de la mezcla estaba en el intervalo de 0,3-0,35 μm. Para la capa intermedia, se preparó la suspensión añadiendo 18 g de negro de carbón (formador de poros) a la fórmula de capa densa.

Para la capa 16 de intercambio de superficie, se mezclaron 51 g de material conductor de electrones de polvo de perovskita $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-δ}$ (de Praxair Specialty Ceramics) con 69 g de conductor de iones $Zr_{0,802}Sc_{0,180}Y_{0,018}O_{2-δ}$, 60 g de aglutinante Ferro B73210, 255 g de tolueno, 18 g de negro de carbón y 1200 g de medios de molienda de YSZ de 1,5 mm de diámetro en una botella NALGENE de 32 oz. La mezcla se molió durante aproximadamente 2,25 horas o hasta que el tamaño de las partículas de la mezcla estaba en el intervalo de 0,3-0,35 μm.

La estructura de sustrato poroso tubular se recubrió primero con la capa porosa intermedia poniendo en contacto la superficie externa de la estructura de sustrato poroso tubular con la suspensión de la capa intermedia al menos dos veces para asegurarse que el espesor final estuviera en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 μm. A continuación, la capa intermedia seca se recubrió mediante contacto con una suspensión de la capa densa al menos dos veces para asegurar que el espesor final estaba en el intervalo de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 30 μm. A continuación, la estructura tubular recubierta resultante se secó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 a 2 horas antes de la sinterización a una temperatura elevada por encima de 1350 °C-1400 °C durante 6 horas en un ambiente de nitrógeno. A continuación, la capa densa sinterizada se sometió a una etapa de recubrimiento de capa de intercambio de superficie mediante contacto con la capa densa sinterizada con una suspensión de la capa de intercambio de superficie. A esto le siguió una etapa de secado (a temperatura ambiente durante 1 a 2 horas), y una etapa de sinterización a temperatura elevada (caldeado por aire a 1250 °C durante media hora) para completar la formación de la capa de intercambio de superficie.

La capa catalizadora 30 puede formarse preferiblemente mediante una técnica de aplicación de recubrimiento por lavado. Como se muestra en la Fig. 2, la etapa de formación de la capa catalizadora puede introducirse en el proceso de fabricación después de la formación de la capa de intercambio de superficie. La etapa de formación del catalizador comprende una etapa de recubrimiento de la capa catalizadora, seguida de secado por aire opcional y

combustión de compuestos orgánicos. La etapa de recubrimiento de la capa catalizadora comprende poner en contacto la superficie interna de la estructura de sustrato poroso tubular con una suspensión de la capa catalizadora, también denominada suspensión de la capa de recubrimiento catalizadora. El secado por aire y la quema de compuestos orgánicos pueden llevarse a cabo como etapas separadas o combinadas en una única etapa. La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo de procesos alternativo para producir una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno, en donde la etapa de recubrimiento de la capa catalizadora se lleva a cabo antes de la etapa de sinterización a temperatura elevada de la capa de intercambio de superficie, y preferiblemente antes de la etapa de recubrimiento de la capa de intercambio de superficie. La etapa de combustión de compuestos orgánicos de la capa catalizadora y la etapa de sinterización a temperatura elevada de la capa de intercambio de superficie pueden combinarse en una única etapa o pueden llevarse a cabo simultáneamente mientras se proporcionan atmósferas y condiciones operativas (temperaturas, presiones y flujos) a la capa catalizadora, que sean adecuadas para la combustión de compuestos orgánicos, y a la capa de intercambio de superficie, que sean adecuadas para la sinterización a temperatura elevada. De este modo pueden obtenerse mejoras de eficiencia del proceso, y el ahorro de costes de capital y operativos. La Fig. 4 muestra otro diagrama de flujo de procesos en donde una pluralidad de elementos de membrana de transporte de oxígeno que tiene capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en la superficie externa es tratada para formar una capa catalizadora en la superficie interna de cada elemento, transformándolos así en elementos de reactor de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno.

La Tabla 2 enumera los ingredientes utilizados para formar la capa catalizadora en los ejemplos de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno descritos a continuación.

Tabla 2

Metal activo	Precursor de metal	Promotor	Vehículo cerámico	Aglutinante	Disolvente	Formador de poros	Agente dispersante
Ni-Rh	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Rh(NO ₃) ₃	TZ-4YS	Alpha-Al ₂ O ₃	PVB 12 % en peso de en etanol	Etanol	PMMA	KD-2
Ru	(La _{0,8} Sr _{0,2}) _{0,98} Cr _{0,8} Fe _{0,15} O _{3-δ}	N/A	N/A	Ferro B73210	Tolueno	Negro de carbón	KD-1

Ejemplo 1: Capa catalizadora basada en níquel-rodio tras la sinterización de la capa de intercambio de superficie (Fig. 2)

Se dispersaron 25 g de óxido de aluminio de fase Alfa (tamaño medio de partícula 1 µm, área de superficie de 8 a 10 m²/g, de Alfa Aesar) y 8,5 g de TZ-4YS con 4 mol % de polvo de circonia estabilizada con itria (tamaño medio de partícula 0,5 µm, de Tosoh Corporation) en 200 ml de etanol y 7 ml de agente dispersante KD-2 (Hypermer™). Tras añadir 500 g de medios de molienda de YSZ de 1,5 mm de diámetro en el recipiente, la mezcla se molió en el molino de rodillos (de 170 a 175 rpm) durante 2 horas. El tamaño final de las partículas de la suspensión estaba en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 µm. Se añadieron a la mezcla junto con 10 g de formador de poros de PMMA (polimetilmetacrilato) con un tamaño medio de partículas de 6 µm, 30 g de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O y 0,5 g de Rh(NO₃)₃ (ambos de Sigma-Aldrich), y se mezclaron durante una hora más. Se disolvió primero 12 % en peso de aglutinante plástico de polvo de polivinil butiral en disolvente de etanol para mejorar su mezcla homogénea, y luego se añadió lentamente 150 ml de la solución aglutinante resultante a la mezcla en suspensión. La mezcla resultante se molió adicionalmente durante 1,5 horas para formar una suspensión de sol-gel.

La suspensión anterior de sol-gel preparada puede utilizarse para formar una capa catalizadora que contenga Ni y Rh como metales activos. De forma alternativa, la suspensión de sol-gel puede prepararse sin añadir Rh(NO₃)₃ para formar una capa catalizadora que contenga Ni como el metal activo. La capa catalizadora que contiene Ni y Rh así como la que solo contiene Ni pueden formarse en el interior de una membrana compuesta tubular de transporte de oxígeno.

La suspensión de sol-gel preparada como se ha descrito anteriormente y con una viscosidad preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 25 centipoise a aproximadamente 50 centipoise se utilizó para aplicar un recubrimiento por lavado de una capa catalizadora en la superficie interna de un tubo de sustrato poroso de circonia estabilizada con itria (YSZ) ya recubierto con capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en la superficie externa. El tubo, de 7 mm de DI y 24 pulgadas de longitud se había hecho de una pasta de YSZ mediante un proceso de extrusión convencional seguido de una cocción de bizcocho a temperatura elevada. Los tubos hechos de esta forma pueden tener un espesor de pared en el intervalo de aproximadamente 0,7 mm a aproximadamente 2,5 mm, suficiente para operar a temperaturas y presiones elevadas. El tubo particular utilizado en este ejemplo tenía un espesor de pared de 1 mm. Se prefiere que la porosidad del tubo esté dentro del intervalo de 25 a 45 % para esta aplicación. El tubo utilizado en particular en este ejemplo tenía una porosidad del 34 %. Las capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno, concretamente: la capa de intercambio de superficie, la capa densa y

la capa porosa intermedia formadas en la superficie externa del tubo (de YSZ) de soporte poroso contenían materiales conductores mixtos de iones y electrones de fase doble (MIEC). Después de formar la capa intermedia y la capa densa sobre el tubo de soporte de YSZ, el tubo se secó a temperatura ambiente y luego se sinterizó a una temperatura elevada de aproximadamente 1350 °C a aproximadamente 1400 °C para que tuviera un espesor en el intervalo de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros. A continuación, después de tratar el tubo con la suspensión de la capa de intercambio de superficie, el tubo se sinterizó a una temperatura elevada de aproximadamente 1250 °C para completar la formación de la capa de intercambio de superficie. Se prefiere que los tubos de membrana compuesta de transporte de oxígeno preparados de este modo tengan un espesor en el intervalo de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros. El tubo particular utilizado en este ejemplo tenía una capa intermedia de aproximadamente 15 micrómetros de espesor, una capa densa de aproximadamente 15 micrómetros de espesor y una capa de intercambio de superficie de aproximadamente 10 micrómetros de espesor. Antes de aplicar el recubrimiento por lavado, el tubo se inspeccionó y se tomaron medidas adecuadas para retirar todo el polvo de la superficie interna del tubo, por ejemplo, soplando aire a través del tubo. El tubo situado verticalmente y con un extremo tapado se llenó gradualmente con la suspensión de sol-gel hasta que el interior del tubo estuvo completamente lleno. El nivel del líquido cayó ligeramente debido a la migración potencial de líquido dentro del sustrato poroso por acción capilar; se añadió suspensión en la cantidad necesaria para mantener el tubo completamente lleno. Después de esperar aproximadamente un minuto, la suspensión se drenó lentamente fuera del tubo, y el tubo se secó a temperatura ambiente haciendo fluir aire durante aproximadamente 30 minutos con caudal bajo, en el intervalo de aproximadamente 10 scfh a aproximadamente 40 scfh. Para el secado puede utilizarse un gas seco inerte en vez de aire. El aglutinante orgánico y el formador de poros en la capa catalizadora se combustionaron fijando verticalmente el tubo recubierto con catalizador en un horno y se calentó aumentando la temperatura a una velocidad de ascenso de 2 °C/min hasta los 600 °C y manteniéndolo a esa temperatura durante una hora. Después del procedimiento de combustión, el tubo se enfrió a temperatura ambiente. La carga de catalizador en la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno resultante fue de 0,48 g, según se calculó pesando el tubo antes de aplicar el recubrimiento por lavado y después del enfriamiento. La microestructura observada por SEM de una sección transversal de esta capa catalizadora mostrada en la Fig. 5 sugiere que el espesor de la capa catalizadora es de aproximadamente 75 µm.

Ejemplo 2: Capa catalizadora más delgada con base de níquel-rodio tras la sinterización de la capa de intercambio de superficie (Fig. 2)

Se inspeccionó otro tubo poroso con capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno formadas en el exterior, se limpió de todo el polvo y se llenó con suspensión de sol-gel de la capa catalizadora preparada como se describió anteriormente en el Ejemplo 1. En este caso, el sol-gel dentro del tubo se mantuvo durante aproximadamente 5 segundos en vez de durante aproximadamente un minuto antes de iniciar el proceso de drenaje. A continuación, el tubo se sometió a las mismas etapas y condiciones de: secado por aire, combustión del aglutinante orgánico y formador de poros y enfriamiento descritas anteriormente. La carga de catalizador en la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno resultante fue de 0,11 g, según se calculó pesando el tubo antes de aplicar el recubrimiento por lavado y después del enfriamiento. La microestructura observada por SEM de una sección transversal de esta capa catalizadora mostrada en la Fig. 6 sugiere que el espesor de la capa catalizadora es de aproximadamente 15 µm. El tiempo de mantenimiento de la suspensión de sol-gel en el tubo antes del drenaje parece ser un factor importante para determinar el espesor de la capa catalizadora.

Ejemplo 3: Capa catalizadora con base de Ru-Perovskita tras la sinterización de la capa de intercambio de superficie (Fig. 2)

Se dispersaron 25,5 g de $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}Cr_{0,5}Fe_{0,8}Ru_{0,05}O_{3-\delta}$ (partículas en el intervalo de 0,2 micrómetros a 0,4 micrómetros, obtenido de Praxair Specialty Ceramics) en 25 g de disolvente de tolueno (pureza >99,5 %) junto con 5 g de Ferrobinder plástico. Tras añadir 200 g de medios de YSZ de 1,5 mm al recipiente en suspensión, la mezcla se molió en el molino de rodillos (de 170 a 175 rpm) durante 2 horas. El tamaño de partícula final de la suspensión era de aproximadamente 0,35 micrómetros. A continuación se añadió 4,5 g de formador de poros tal como negro de carbón (tamaño de partículas en el intervalo de 0,5 micrómetros a 1,0 micrómetro), y la molienda de la mezcla continuó durante 1 hora. Por último, se añadió 0,3 g de dispersante (KD-1) disuelto en 15 g de disolvente a la mezcla en suspensión, y la molienda continuó durante 1 hora más. A continuación, la suspensión de sol-gel resultante se utilizó para aplicar un recubrimiento por lavado a un tubo poroso de YSZ con 7 mm de DI y 24 pulgadas de largo ya recubierto con capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno siguiendo etapas similares de inspección, obturación de un extremo, llenado, adición de suspensión para mantener el tubo completamente lleno, espera durante aproximadamente un minuto, luego drenaje de líquido del tubo, secado por aire, combustión de aglutinante orgánico y material formador de poros, y enfriado. En este caso, la carga de catalizador era de 0,6 g. La microestructura observada por SEM de una sección transversal de esta capa catalizadora sugería que el espesor de la capa catalizadora era de aproximadamente 62 µm.

Ejemplo 4: Cocombustión de la capa de intercambio de superficie y la capa catalizadora a base de níquel-rodio (Fig. 3)

Se dispersaron 25 g de óxido de aluminio de fase Alfa (tamaño medio de partícula 1 µm, área de superficie de 8 a 10 m²/g, de Alfa Aesar) y 8,5 g de TZ-4YS con 4 mol % de polvo de circonia estabilizada con itria (tamaño medio de

partícula 0,5 μm , de Tosoh Corporation) en 200 ml de etanol y 7 ml de agente dispersante KD-2 (Hypermer™). Tras añadir 500 g de medios de molienda de YSZ de 1,5 mm de diámetro en el recipiente, la mezcla se molió en el molino de rodillos (de 170 a 175 rpm) durante 2 horas. El tamaño final de las partículas de la suspensión estaba en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 μm . Junto con 10 g de formador de poros de PMMA (polimetilmetacrilato) con un tamaño medio de partículas de 6 μm , se añadieron a la mezcla 30 g de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,5 g de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (ambos de Sigma-Aldrich), y se mezclaron durante una hora más. Se disolvió primero 12 % en peso de aglutinante plástico de polvo de polivinil butiral en disolvente de etanol para mejorar su mezcla homogénea, y luego se añadió lentamente 150 ml de la solución aglutinante resultante a la mezcla en suspensión. La mezcla resultante se molió aún más durante 1,5 horas para formar una suspensión de sol-gel. Luego, la suspensión de sol-gel resultante se utilizó para aplicar un recubrimiento delgado a un tubo poroso de YSZ con 7 mm de DI y 24 pulgadas de longitud ya recubierto con dos de las tres capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno, concretamente la capa porosa intermedia y la capa densa únicamente. Las etapas de aplicación de un revestimiento por lavado fueron similares a las descritas en los Ejemplos 1 y 2 anteriores, concretamente: inspección y retirada de cualquier polvo, obturación de un extremo, llenado con suspensión de sol-gel, adición de la suspensión necesaria para mantener el tubo completamente lleno, espera durante aproximadamente un minuto, seguido del drenaje de líquido del tubo. A continuación, el tubo se secó por aire a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos con aire fluyendo con un caudal bajo de 40 SCFH. A continuación, se utilizó la suspensión de la capa de intercambio de superficie preparada del modo descrito anteriormente para recubrir el exterior (por encima) de la capa densa. Para completar la formación de la capa de intercambio de superficie, así como para combustionar los aglutinantes orgánicos y los materiales formadores de poros en la capa catalizadora y la capa de intercambio de superficie, el tubo se secó primero a temperatura ambiente durante de aproximadamente una hora a aproximadamente dos horas, luego se calentó aumentando la temperatura a una velocidad ascenso de 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta los 1250 $^\circ\text{C}$ en un horno caldeado por aire, se mantuvo allí durante media hora, y se dejó enfriar. En este caso, la carga de catalizador era de 0,52 g. La microestructura observada por SEM de una sección transversal de esta capa catalizadora sugirió que el espesor de la capa catalizadora era de aproximadamente 80 μm .

Ejemplo 5: Combustión combinada de la capa de intercambio de superficie y la capa catalizadora basada en Ru-Perovskita (Fig. 3)

Se dispersó 25,5 g de $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (con un intervalo de tamaños de partículas de 0,2 micrómetros a 0,4 micrómetros) en 25 g de disolvente de tolueno (pureza >99,5 %) junto con 5 g de Ferrobinder plástico. Añadiendo 200 g de medios de YSZ de 1,5 mm al recipiente en suspensión, la mezcla se molió en el molino de rodillos (de 170 a 175 rpm) durante 2 horas. El tamaño de partícula final de la suspensión era de aproximadamente 0,35 micrómetros. A continuación se añadió 4,5 g de formador de poros tal como negro de carbón (el tamaño de las partículas estaba en el intervalo de 0,5 micrómetros a 1,0 micrómetro), y la molienda de la mezcla continuó durante 1 hora. Por último se añadió a la mezcla en suspensión 0,3 g de dispersante (KD-1) disuelto en 15 g de tolueno, y se molió durante 1 hora más. De forma similar al Ejemplo 4, el tubo utilizado en este ejemplo (tubo poroso de YSZ con 7 mm de DI y 24 pulgadas de longitud) tenía solo una capa porosa intermedia y una capa densa formada sobre ella. Las etapas de formación de la capa catalizadora de inspección, obturación de un extremo, llenado, adición de suspensión para mantener el tubo completamente lleno durante toda la duración de aproximadamente un minuto, y drenaje de líquido fueron similares. A continuación, el tubo se secó por aire a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos con aire fluyendo con un caudal bajo de 40 SCFH. A continuación, se utilizó la suspensión de la capa de intercambio de superficie preparada del modo descrito anteriormente para recubrir por encima la capa densa. Para completar la formación de la capa de intercambio de superficie así como para quemar los aglutinantes orgánicos y los materiales formadores de poros en la capa catalizadora y la capa de intercambio de superficie, el tubo se secó primero a temperatura ambiente de aproximadamente una hora a aproximadamente dos horas, luego se calentó aumentando la temperatura a una velocidad de ascenso 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta los 1250 $^\circ\text{C}$ en un horno caldeado por aire, se mantuvo allí durante media hora y se dejó enfriar. En este caso, la carga de catalizador era de 0,62 g. La microestructura observada por SEM de una sección transversal de esta capa catalizadora mostrada en la Fig. 7 sugiere que el espesor de la capa catalizadora era de aproximadamente 55 μm .

Ejemplo 6: Capa catalizadora más gruesa basada en Ru-Perovskita (Fig. 3)

Se dispersó 25,5 g de $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,15}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (con un intervalo de tamaño de partícula de 0,2 micrómetros a 0,4 micrómetros) en 25 g de disolvente de tolueno (pureza >99,5 %) junto con 5 g de Ferrobinder plástico. Añadiendo 200 g de medios de YSZ de 1,5 mm al recipiente en suspensión, la mezcla se molió en el molino de rodillos (de 170 a 175 rpm) durante 2 horas. El tamaño de partícula final de la suspensión era de aproximadamente 0,35 micrómetros. Luego, se añadió 4,5 g de formador de poros tal como negro de carbón (variando el tamaño de las partículas de 0,5 micrómetros a 1,0 micrómetro), y la molienda de la mezcla continuó durante 1 hora. Por último se añadió 0,3 g de dispersante (KD-1) disuelto en 15 g de tolueno a la mezcla en suspensión, y se molió durante 1 hora más. De forma similar al Ejemplo 5, el tubo utilizado en este ejemplo (tubo poroso de YSZ con 7 mm de DI y 24 pulgadas de longitud) tenía solo una capa porosa intermedia y una capa densa formada sobre ella. El tubo se sometió a etapas de formación de la capa catalizadora de inspección, obturación de un extremo, llenado y adición de suspensión para mantener el tubo completamente lleno durante toda la duración de aproximadamente un minuto. A continuación, el líquido se drenó y el tubo se secó por aire durante cinco minutos, y a continuación se llenó de nuevo

con suspensión de sol-gel. El tubo se mantuvo completamente lleno añadiendo suspensión cuando era necesario. Después de esperar durante aproximadamente un minuto, el líquido se drenó. De forma similar a la descrita anteriormente para el Ejemplo 5, el tubo se secó al aire a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos con aire fluyendo con un caudal bajo de 40 SCFH. A continuación, se utilizó la suspensión de la capa de intercambio de superficie preparada de la manera descrita anteriormente para recubrir el exterior de la capa densa. Para completar la formación de la capa de intercambio de superficie así como para quemar los aglutinantes orgánicos y los materiales formadores de poros en la capa catalizadora y la capa de intercambio de superficie, el tubo se secó primero a temperatura ambiente de aproximadamente una hora a aproximadamente dos horas, luego se calentó aumentando la temperatura a una velocidad de ascenso 2 °C/min hasta los 1250 °C en un horno caldeado por aire, se mantuvo allí durante media hora y se dejó enfriar. En este caso, la carga de catalizador era de 0,84 g. La microestructura observada por SEM de una sección transversal de esta capa catalizadora mostrada en la Fig. 8 indica agrietamiento y deslaminación de la capa catalizadora, y sugiere que el espesor de la capa catalizadora es de aproximadamente 225 µm donde permaneció intacta. Por lo tanto, es preferible controlar el espesor del catalizador dentro del intervalo de 40 µm a 150 µm.

Rendimiento de la membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno

Los tubos de membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno producidos en los ejemplos descritos anteriormente con estructuras en capas funcionales en la superficie externa y la superficie interna se sometieron a prueba por separado utilizando una configuración estándar de reactor a escala experimental. El tubo se colocó verticalmente dentro de una carcasa de metal incorporada a una cámara calentada eléctricamente. El tubo de membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno se conectó a una fuente de gas de alimentación y a un sistema de procesamiento de efluentes para desechar de forma segura el producto de gas de síntesis. El tubo se calentó hasta una temperatura operativa de aproximadamente 950 °C. El gas de alimentación se preparó utilizando CH₄, CO, H₂ y CO₂ de bombonas de gas y vapor de una fuente de vapor. Los resultados descritos a continuación se obtuvieron utilizando un gas de alimentación que contenía 12 mol % de CH₄, 11 mol % de CO, 52 mol % de H₂, 4 mol % de CO₂ y 21 mol % de H₂O. El gas de alimentación se precalentó a aproximadamente 350 °C antes de alimentar al tubo. El caudal del gas de alimentación se controló para lograr una velocidad espacial deseada de aproximadamente 31.000 por hora. Se introdujo aire calentado a aproximadamente 200 °C con un caudal de 30 SLPM en la carcasa de metal para que fluyera en el exterior del tubo de membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno a contracorriente del gas de alimentación que fluye a través del tubo. La presión dentro de la carcasa de metal, que está en el exterior del tubo de membrana de doble función se mantuvo a alrededor de 5 psig, y la presión dentro del tubo de membrana de doble función se mantuvo a un valor deseado en el intervalo de aproximadamente 5 psig a aproximadamente 200 psig. Los productos de reacción que contenían efluente y las especies de alimentación sin reaccionar se enfriaron y el agua se condensó fuera. Se tomó una muestra de la corriente de gas resultante y se analizó utilizando un cromatógrafo de gases (GC). La corriente de aire caliente que salía de la cámara también se enfrió, y seguidamente se analizó para determinar el contenido de oxígeno utilizando un analizador de oxígeno resuelto a tiempo real. La Tabla 3 resume los resultados después de 100 horas de funcionamiento indicando que las membranas de doble función tienen una conversión de metano considerablemente mejorada con respecto a una membrana que tiene únicamente una funcionalidad de transporte de oxígeno. La funcionalidad de transporte de oxígeno, como indica el flujo de oxígeno después de 100 horas de funcionamiento estable de los tubos de membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno preparados en los Ejemplos 1, 3 a 5, es similar a la de un tubo de referencia que tenía capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno en la superficie exterior sin una capa catalizadora en la superficie interior. El procedimiento de aplicación de recubrimiento por lavado, el procedimiento de recubrimiento por lavado estandarizado utilizado para formar la capa catalizadora en estos ejemplos implicó el llenado del tubo con ingredientes de la capa catalizadora que contenía una suspensión, el mantenimiento de la suspensión en el tubo completamente lleno durante un minuto, seguidamente el drenaje de la suspensión seguido del secado por aire y la combustión de compuestos orgánicos en aire. La membrana tubular compuesta de doble función de transporte de oxígeno hecha en el Ejemplo 2 tiene un rendimiento de flujo de oxígeno similar, aunque se siguió un procedimiento ligeramente distinto; la suspensión en el tubo completamente lleno se mantuvo durante considerablemente menos de un minuto, dando lugar a una capa catalizadora delgada. En el Ejemplo 6, sin embargo, el tubo se volvió a rellenar con la suspensión, la capa catalizadora formada era más gruesa y el flujo de oxígeno es considerablemente inferior a los de los tubos preparados siguiendo el procedimiento de aplicación de recubrimiento delgado estandarizado. La capa catalizadora más gruesa podría presentar mayor resistencia difusional al transporte de tipos de combustible a través de la capa catalizadora dentro del sustrato poroso hacia la capa porosa intermedia para la reacción con oxígeno permeado dentro de la membrana, afectando al potencial de impulso para el transporte de oxígeno. Los resultados de la Tabla 3 también indican que las membranas compuestas de transporte de oxígeno con capa catalizadora, es decir membranas compuestas de doble función de transporte de oxígeno, consiguieron una conversión de metano considerablemente mayor. El espesor de la capa catalizadora parece ser un factor importante. La membrana del Ejemplo 2 que tenía una capa catalizadora más delgada, de aproximadamente 15 micrómetros, parece conseguir una conversión de metano relativamente más baja en comparación con aquellas que tienen espesores de la capa catalizadora en el intervalo de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 80 micrómetros. La membrana del Ejemplo 6 que tenía una capa catalizadora más gruesa, de aproximadamente 225 micrómetros, con grietas y deslaminación en algunas secciones transversales, también tenía una conversión de metano relativamente más baja.

Tabla 3

Ejemplo	Tipo de catalizador	Método de fabricación	Espesor de la capa catalizadora, micrómetros	Flujo normalizado de O ₂ *	Conversión CH ₄ , %
Referencia	N/A	Fig. 2 sin etapas de aplicar capa catalizadora	N/A	1,00	4,3 %
1	Ni-Rh	Fig. 2	75	0,98	98,6 %
2	Ni-Rh	Fig. 2	15	1,00	95,4 %
3	Ru-Perovskita	Fig. 2	62	0,99	98,8 %
4	Ni-Rh	Fig. 3	80	0,99	98,2 %
5	Ru-Perovskita	Fig. 3	55	1,01	98,9 %
6	Ru-Perovskita	Fig. 3	225	0,83	93,8 %

* Normalizado con respecto a la membrana de referencia (sin capa catalizadora)

5

REIVINDICACIONES

1. Una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno, comprendiendo dicha membrana de doble función: un sustrato poroso (10) que tiene una primera cara (18) y una segunda cara (22) opuesta, una pluralidad de capas (12, 14, 16) conductoras mixtas de transporte de oxígeno capaces de conducir iones de oxígeno y electrones a temperaturas elevadas superiores a 950 °C, y una capa catalizadora (30) para catalizar reacciones endotérmicas, en donde la pluralidad de capas conductoras mixtas de transporte de oxígeno se forma en la primera cara del sustrato poroso y la capa catalizadora se forma en la segunda cara opuesta del sustrato poroso, en donde la capa catalizadora está configurada para catalizar la reformación de un gas de hidrocarburo para formar gas de síntesis, y comprende uno o más de níquel, cobalto, renio, iridio, rodio, rutenio, paladio o platino, en donde el espesor de la capa catalizadora es al menos 10 μm, y en donde dicha pluralidad de capas (12, 14, 16) conductoras mixtas de transporte de oxígeno forman una estructura en capas que comprende una capa densa (14), una capa (12) porosa intermedia ubicada entre la capa densa y el sustrato poroso (10), y una capa (16) de intercambio de superficie sobre la capa densa, en donde tanto la capa densa como la capa porosa intermedia y la capa de intercambio de superficie son capaces de conducir iones de oxígeno y electrones a temperaturas elevadas superiores a 950 °C.
2. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 en donde dicha estructura en capas (12, 14, 16) formada en la primera cara (18) del sustrato poroso (10) está configurada para separar el oxígeno de una corriente de gas que contiene oxígeno en contacto con la estructura en capas cuando está funcionando a temperaturas elevadas superiores a 950 °C, y proporcionar dicho oxígeno separado para que reaccione con una sustancia combustible difundándose a través de la capa catalizadora (30) formada en la segunda cara (22) opuesta de dicho sustrato poroso.
3. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 en donde la capa catalizadora (30) se forma en el sustrato poroso (10) separado de las capas (12, 14, 16) conductoras mixtas de transporte de oxígeno.
4. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 en donde, el espesor de dicha capa catalizadora (30) está en el intervalo de 40 μm a 80 μm.
5. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 en donde la capa catalizadora (30) contiene uno o más de níquel, rodio, platino, rutenio, o paladio.
6. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 en donde la capa catalizadora (30) se forma utilizando precursores de níquel o rodio o platino o rutenio o paladio o mezclas de dos o más de los mismos.
7. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 en donde la capa catalizadora (30) se forma utilizando un material de perovskita que contiene rutenio.
8. La membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno de la reivindicación 1 que comprende además el sustrato poroso (10) configurado como una estructura sustancialmente tubular, en donde la pluralidad de capas (12, 14, 16) conductoras mixtas de transporte de oxígeno se forman en la superficie externa de dicha estructura tubular y la capa catalizadora (30) se forma en la superficie interna de dicha estructura tubular.
9. Un método para la formación de una membrana compuesta de doble función de transporte de oxígeno; comprendiendo dicho método: proporcionar un sustrato poroso que tiene (10) una primera cara (18) y una segunda cara (22) opuesta; formar una capa (12) porosa intermedia en la primera cara del sustrato poroso; formar una capa densa (14) sobre la capa porosa intermedia; formar una capa (16) de intercambio de superficie sobre la capa densa; y formar una capa catalizadora (30) en la segunda cara (22) opuesta del sustrato poroso, en donde la formación de la capa catalizadora (30) se lleva a cabo después de la formación de la capa (16) de intercambio de superficie, en donde la capa catalizadora se configura para catalizar el reformado de un gas de hidrocarburo para formar gas de síntesis y comprende uno o más de níquel, cobalto, renio, iridio, rodio, rutenio, paladio o platino, en donde el espesor de la capa catalizadora es al menos 10 μm, y en donde tanto la capa densa como la capa porosa intermedia y la capa de intercambio de superficie son capaces de conducir iones de oxígeno y electrones a temperaturas elevadas superiores a 950 °C.
10. El método de la reivindicación 9 en donde una etapa de recubrimiento de la capa catalizadora en la formación de la capa catalizadora (30) es una técnica de aplicación de recubrimiento por lavado.

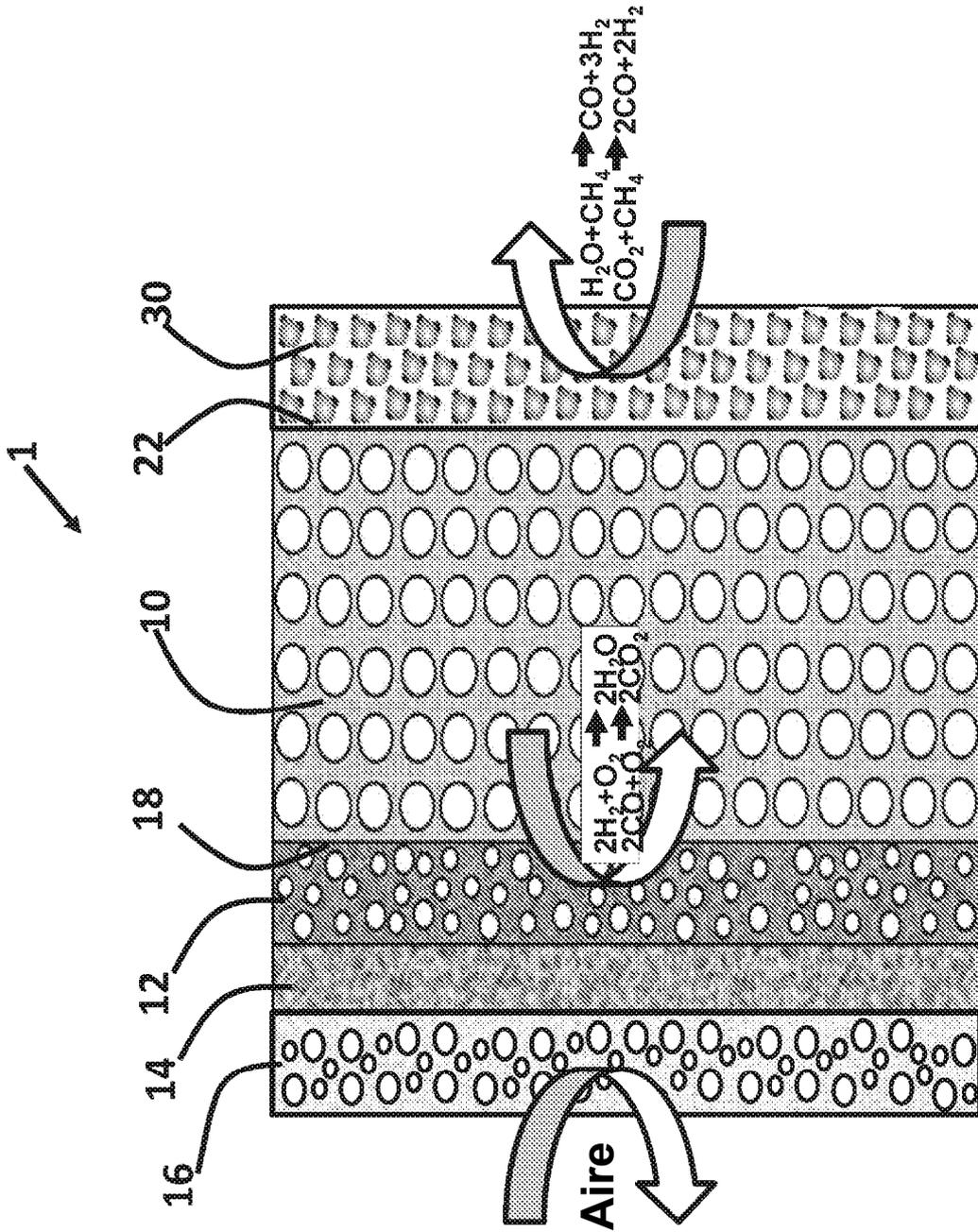


Fig. 1

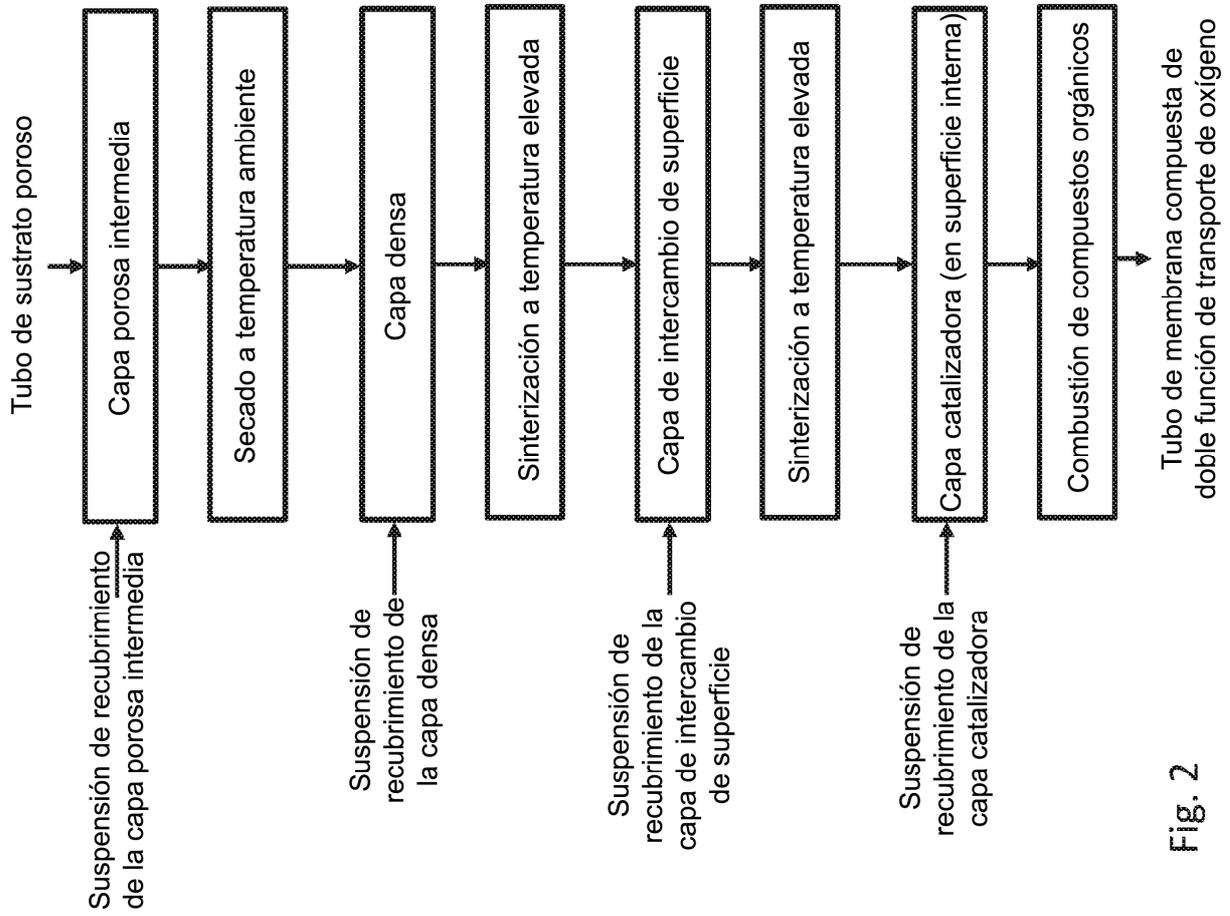


Fig. 2

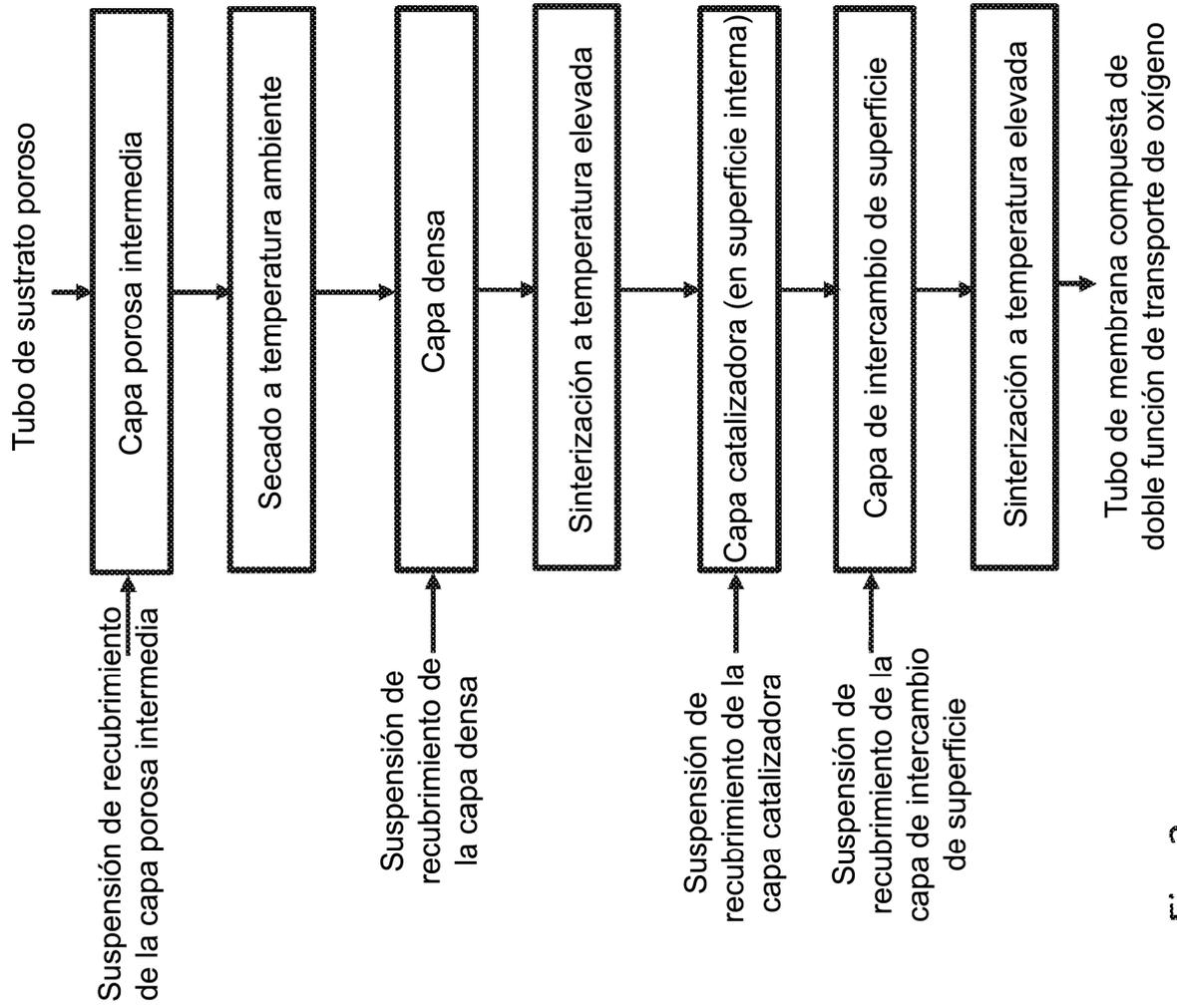


Fig. 3

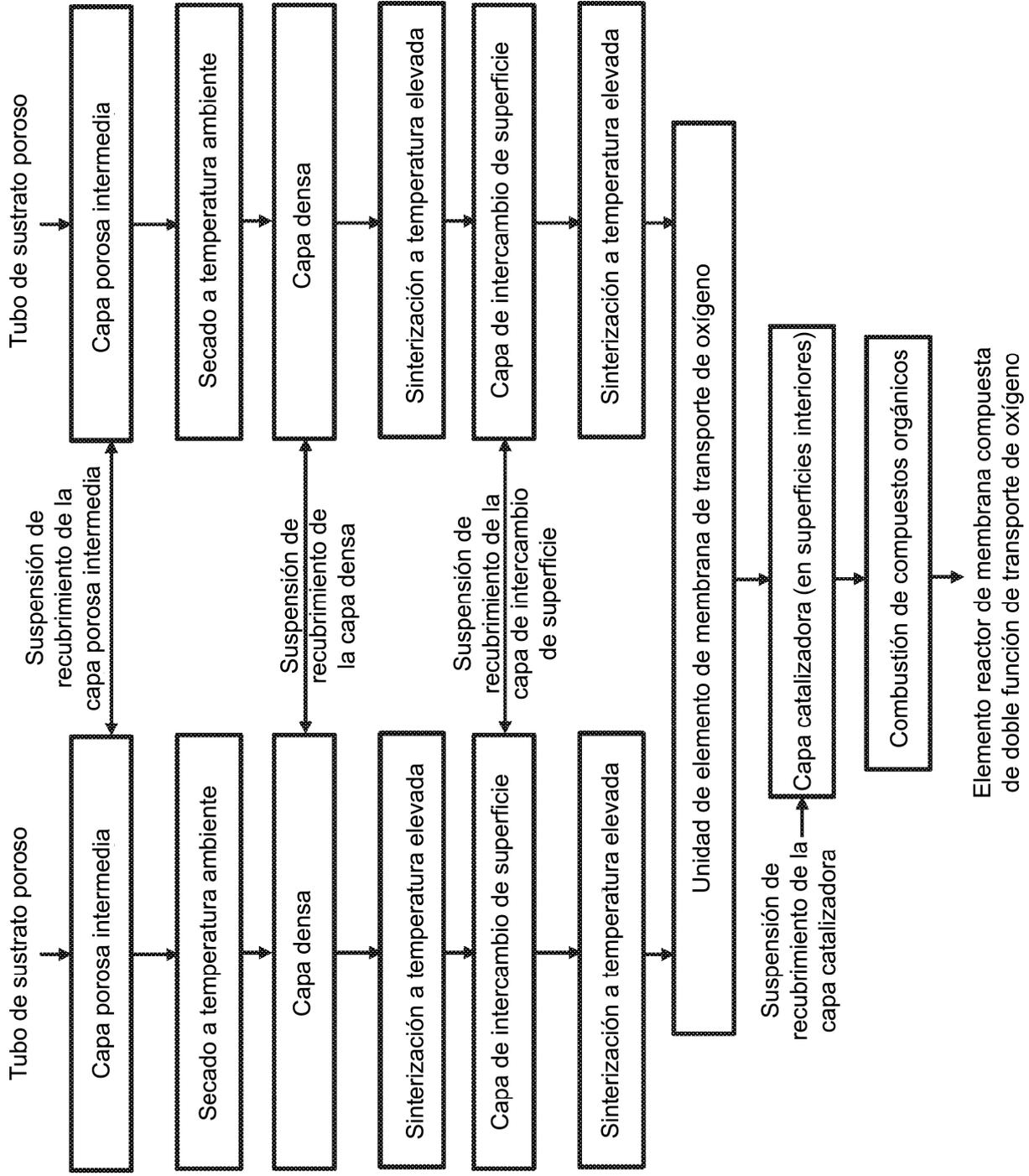


Fig. 4

Espesor de la capa catalizadora: 75 μm

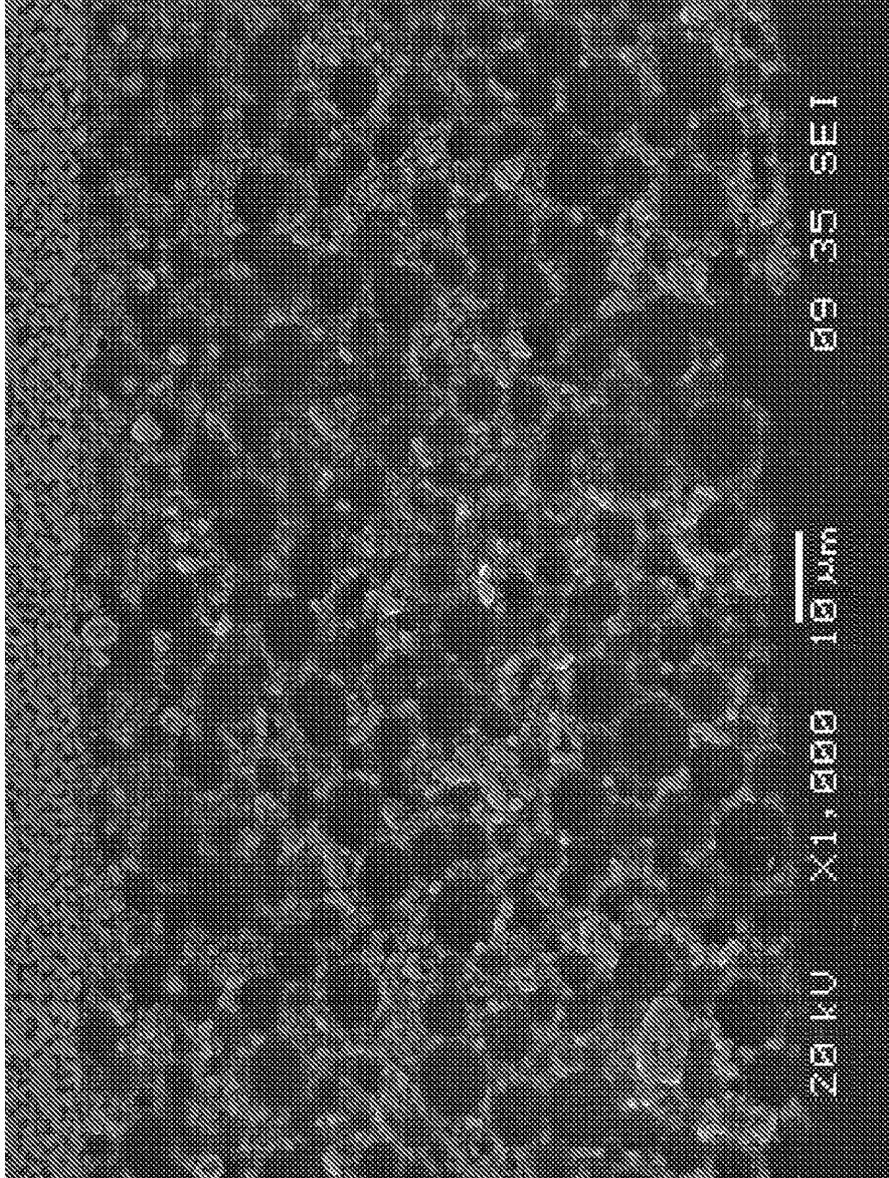


Fig. 5

Espeor de la capa catalizadora: 15 μm

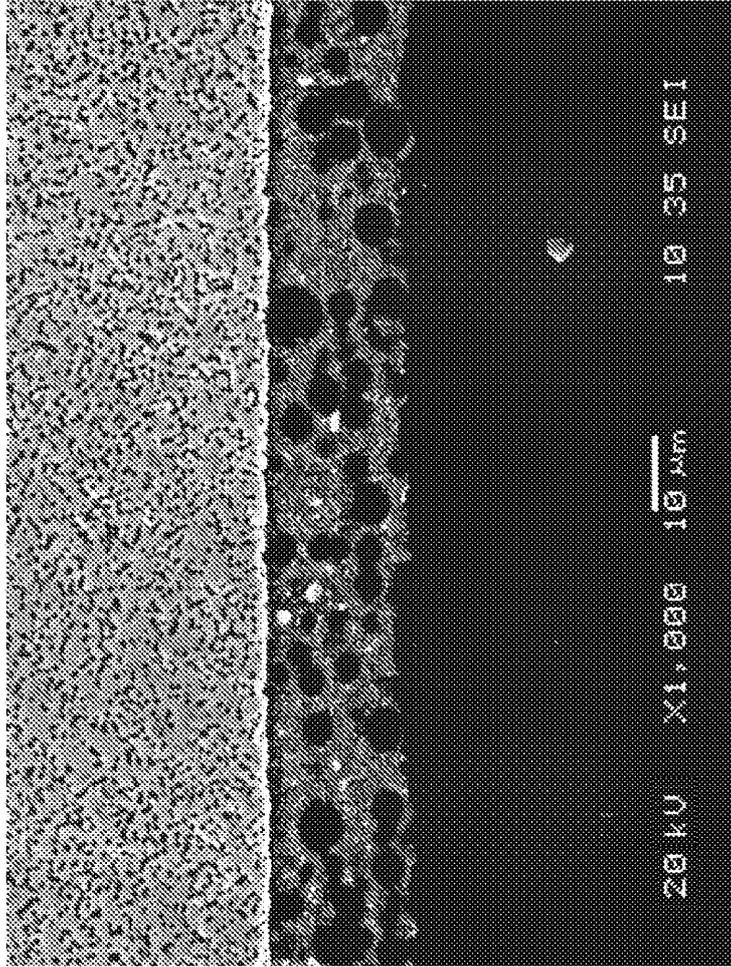


Fig. 6

Espesor de la capa catalizadora: 55 μm

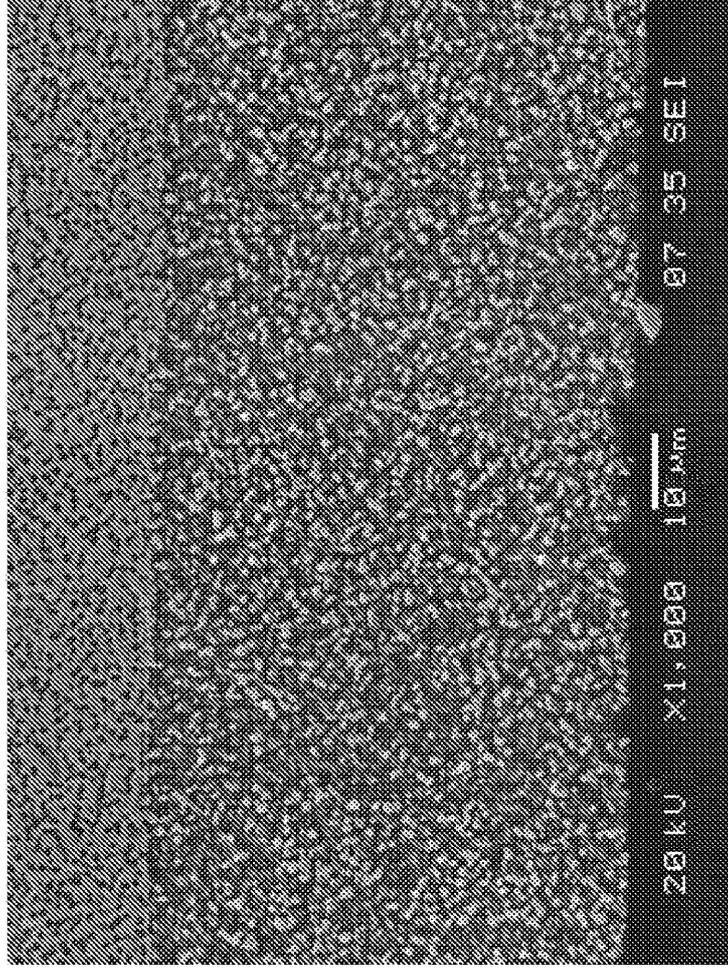


Fig. 7

Espesor máximo de la capa catalizadora: 225 μm

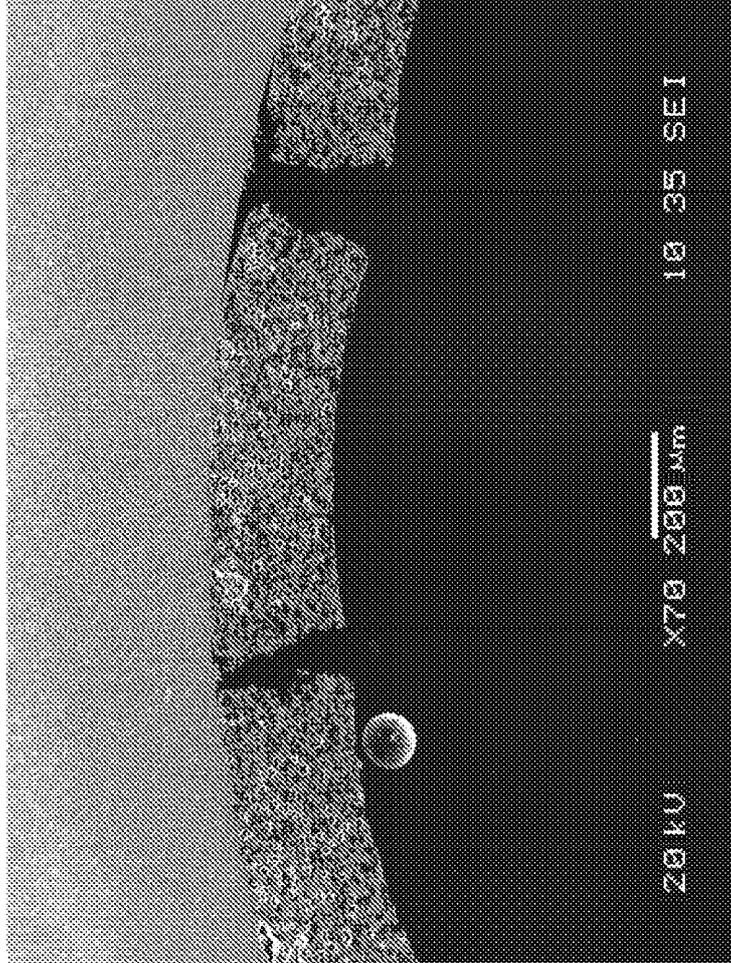


Fig. 8