

RESUMEN

La presente tesis está centrada en el desarrollo y caracterización de materiales y membranas cerámicas para la producción de O_2 , con un enfoque especial hacia su implementación como unidades de suministro de O_2 en distintos procesos industriales. El principal interés radica en la gran importancia del O_2 en la economía mundial (con una producción de 100 Mton/año es el tercer producto químico en volumen), tratándose de un producto clave con una aplicación fundamental en una gran variedad de procesos industriales. Esta enorme producción es consumida principalmente por tres sectores muy importantes de la economía: la industria del acero (40.7%), la producción de energía (29.4%) y la industria química (22.4%), en la que se engloba en esta última las aplicaciones medicinales, oxicorte, depuración de aguas, propulsión de cohetes y diversos usos en reacciones químicas. Además, se espera que en los próximos años la demanda de O_2 crezca significativamente, debido a la creciente implementación del uso de O_2 en procesos para la mejora de la eficiencia energética y una menor generación de emisiones contaminantes. Respecto a esto último, el caso particular de oxi-combustión representa una de las principales aplicaciones con mayor interés, ya que al poder realizar la combustión con O_2 se obtiene H_2O y CO_2 como gases efluentes, siendo muy sencilla la captura y almacenamiento del CO_2 , evitando así cualquier emisión contaminante a la atmósfera.

Actualmente, la destilación criogénica del aire es el proceso más extendido a la hora de producir O_2 de alta pureza. Sin embargo, este proceso presenta elevadísimos costes energéticos al operar a muy bajas temperaturas y a elevadas presiones, haciéndola viable solamente para instalaciones de gran escala, e imposibilitando así su integración en sistemas industriales de mediana escala, a no ser que se produzca el suministro en forma de tanques, lo que complica la logística y encarece el proceso. En cambio, dispositivos consistentes en módulos cerámicos pueden ser fácilmente integrables en una gran variedad de procesos requiriendo suministro de oxígeno, de forma que aprovechando las diferentes corrientes gaseosas es posible llevar los módulos a su temperatura de operación al mismo tiempo que se obtiene una corriente de gas enriquecido en O_2 realizando una generación in-situ. De este modo se puede realizar una integración de estos dispositivos en aplicaciones de mediana y pequeña escala de forma viable.

Una gran variedad de materiales representativos de las membranas cerámicas de O_2 han sido estudiados en esta tesis, haciendo un gran hincapié en su aplicación industrial. En el capítulo dedicado al $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ (BSCF) se realizó un estudio sobre la influencia del espesor y el uso de soportes porosos en la permeación de O_2 . Se observó una mejora de los flujos de O_2 para las membranas más finas, y también el papel de los soportes porosos, los cuales contribuyen con una resistencia adicional en el proceso de permeación, disminuyendo así la potencial mejora al reducir el espesor. El estudio llevado a cabo permitió también conocer más en profundidad los procesos que afectan a los distintos tipos de membranas, y establecer un modelo de permeación para membranas monolíticas y soportadas. Con ello se estableció una estrategia de optimización de la permeación al considerar la operación bajo las condiciones de caudal, pO_2 y T más adecuadas. Con el fin de mejorar las reacciones superficiales involucradas en la permeación, se recurrió a la activación catalítica mediante la adición de capas porosas de BSCF, obteniendo así mejores resultados para las membranas con capas en ambos lados. Para el caso de membranas soportadas se realizó un estudio de activación catalítica con adición de nanopartículas de Ag y Pd para la mejora de las reacciones de reducción de O_2 . Los mejores resultados se obtuvieron con la activación con Pd, especialmente a bajas temperaturas, obteniendo los flujos de O_2 más altos hasta la fecha (publicación en progreso). El concepto de membranas de BSCF activadas superficialmente se consideró también para la producción de

etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa de etano (ODHE), obteniendo rendimientos de C_2H_4 superiores al 80%, siendo de los más altos que se hayan reportado. Estas investigaciones dieron como resultado la publicación *Ethylene Production by ODHE in Catalytic Modified $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ Membrane Reactors*. *ChemSusChem* 5 (8), 1587-1596 (2012). Con el fin de estudiar otras configuraciones de membranas más allá de las planas, membranas de BSCF con geometría tubular fueron caracterizadas para aplicaciones de producción de O_2 y etileno mediante acoplamiento oxidativo de metano (OCM), incluyéndose en la publicación *Catalyst screening for oxidative coupling of methane integrated in membrane reactors* (doi: 10.3389/fmats.2018.00031).

Debido a las limitaciones de estabilidad que presenta el BSCF sobretodo en condiciones con presencia de CO_2 (muy común en aplicaciones industriales de oxidación), se consideró al $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$ (LSCF) para su uso en aplicaciones en dichas atmósferas. Para ello se desarrollaron membranas asimétricas soportadas en soportes porosos de LSCF mediante dos técnicas: tape casting y freeze-casting. Dichas técnicas de fabricación resultan en porosidades muy distintas, una porosidad desordenada para el caso de tape casting y una con porosidad vertical orientada para el caso de freeze-casting. Para el caso de los soportes de freeze-casting, el trabajo realizado ha sido de los pioneros en la aplicación de dicha tipología de soportes. Completos estudios de permeación se realizaron para ambos casos, además de estudiar el tipo de soporte poroso. Como resultado, elevados valores de permeación se obtuvieron, situándose entre los valores más altos dentro del estado del arte, siendo más evidente el caso de las membranas soportadas por soportes de freeze-casting, en los que se determinó una clara influencia de la resistencia del sustrato poroso a la difusión y su efecto en la permeación. Los estudios realizados con membranas de LSCF dieron como resultado 3 publicaciones en los que se recogieron los principales avances en el desarrollo de membranas finas soportadas, contando la primera de ellas con 73 citas: *Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all- $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$ membranes*. *Journal of Membrane Science* 447, 297-305 (2013), *Enhancing oxygen permeation through hierarchically-structured perovskite membrane elaborated by freeze-casting*. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (11), 3828-3833 (2014), *Oxygen permeation improvement under CO_2 -rich environments through catalytic activation of hierarchically-structured perovskite membranes*. *ChemPlusChem* 79 (12), 1720-1725 (2014).

Los materiales con estructura fluorita destacan por sus propiedades de estabilidad bajo condiciones de reacción (atmósferas reductoras) o cuando son expuestos a CO_2 (aplicaciones de producción de energía). Sin embargo, los valores de permeación suelen ser muy bajos. Así pues, se consideró una membrana de CGO-Co de 40 μm de espesor activada con nanopartículas de Pd para llevar a cabo un estudio de sus propiedades para la producción de O_2 , su comportamiento en contacto con CO_2 y con atmósferas conteniendo CH_4 . La buena estabilidad demostrada y la mejora sustancial de los flujos de O_2 bajo ambientes reductores de hasta el 80% CH_4 en argón, hacen que este tipo de materiales posean propiedades prometedoras para aplicaciones de oxidación y reacciones químicas.

Finalmente, se realizó un estudio sobre materiales composites formados por 60% Fe_2NiO_4 – 40% $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-d}$ y su implementación en aplicaciones de oxidación. Para ello se realizó una primera evaluación del contenido en CTO y su relación con la permeación de O_2 , determinando que una mayor proporción de la fase iónica en la membrana resulta en unos mayores valores de permeación. Un composite consistente en 50% Fe_2NiO_4 – 50% $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-d}$ se consideró para la realización de tests de permeación bajo condiciones agresivas de oxidación, con presencia de 250 ppm de SO_2 . Pese al notable descenso en los flujos de O_2 , el material resultó ser

completamente estable tras una exposición continuada al SO₂, lo cual establece un hito dentro del campo de las membranas de oxígeno para aplicaciones de oxidación. Como resultado, dos publicaciones recogen los trabajos realizados: *Fast oxygen separation through SO₂- and CO₂-stable dual-phase membranes based on NiFe₂O₄-Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-d}*. Chemistry of Materials 25 (24), 4986-4993 (2013) y *Dual-Phase Oxygen Transport Membranes for Stable Operation in Environments Containing Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide*. ChemSusChem 8 (24), 4242-4249 (2015). Un amplio estudio del efecto del CO₂ y del SO₂ sobre las reacciones superficiales se realizó mediante medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en electrodos de 60NFO-40CTO, demostrando que el SO₂ afecta significativamente a las reacciones superficiales mediante procesos de adsorción competitiva en los centros activos. Se consiguió minimizar el efecto del SO₂ sobre las reacciones de intercambio superficial al activar las membranas con capas catalíticas porosas de 60NFO-40CTO con distintos catalizadores, siendo caracterizadas por EIS bajo condiciones de SO₂, y confirmando posteriormente esta mejora en tests de permeación en las mismas condiciones. Las investigaciones y desarrollos llevadas a cabo en la activación catalítica de membranas dio como resultado la patente *Catalytic layer and use thereof in oxygen-permeable membranes (WO2016001465 A1)*, que actualmente está siendo explotada por una empresa que trabaja en el desarrollo de módulos cerámicos para la producción de O₂. Así mismo, se optimizó de una manera notable la permeación de las membranas de 60NFO-40CTO mediante una reducción del espesor. Dichas membranas finas se soportaron sobre sustratos porosos de LSCF fabricados mediante freeze-casting, obteniéndose los flujos de O₂ más altos entre las membranas composites y publicándose los resultados en el paper *Enhanced oxygen separation through robust freeze-cast bilayered dual-phase membranes*. ChemSusChem 7 (9), 2554-2561 (2014). Se consideraron también los distintos materiales estudiados para su aplicación en sistemas de producción de energía en sistemas de combustión y gasificación de carbón/biomasa, dando lugar a la publicación *Oxygen transport membranes in a biomass/coal combined strategy for reducing CO₂ emissions: Permeation study of selected membranes under different CO₂-rich atmospheres*. Catalysis Today 257, 221-228 (2015).

Los aspectos más destacables de la tesis y aquellos que suponen una mayor aportación en el campo de los materiales cerámicos para la producción de O₂ son el desarrollo de materiales estables para su operación continua en atmósferas conteniendo CO₂ y SO₂, obteniendo resultados muy prometedores en cuanto a rendimiento y en cuanto a comprensión de los aspectos que limitan la química superficial de la permeación. Respecto a esto último, los estudios catalíticos centrados en la activación superficial de las membranas han permitido poner en énfasis la importancia de este tipo de estrategias para conseguir una optimización efectiva de la permeación. Se han aportado hipótesis y mecanismos para poder explicar los fenómenos superficiales y cómo las membranas se ven afectadas bajo diferentes condiciones. También, se ha demostrado la gran importancia de desarrollar membranas finas soportadas y la influencia fundamental de un soporte poroso con baja resistencia a la difusión de los gases en vistas a desarrollar módulos para su aplicación e integración en procesos existentes.